

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-173980

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/205  
C23C 16/24  
H01L 31/04

(21)Application number : 2002-038686

(22)Date of filing : 15.02.2002

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(72)Inventor : SHINRAKU KOUICHIROU  
SENDA HIROFUMI  
SHIROMA HIDEKI  
KOMOTA MANABU  
HIGUCHI HISASHI

(30)Priority

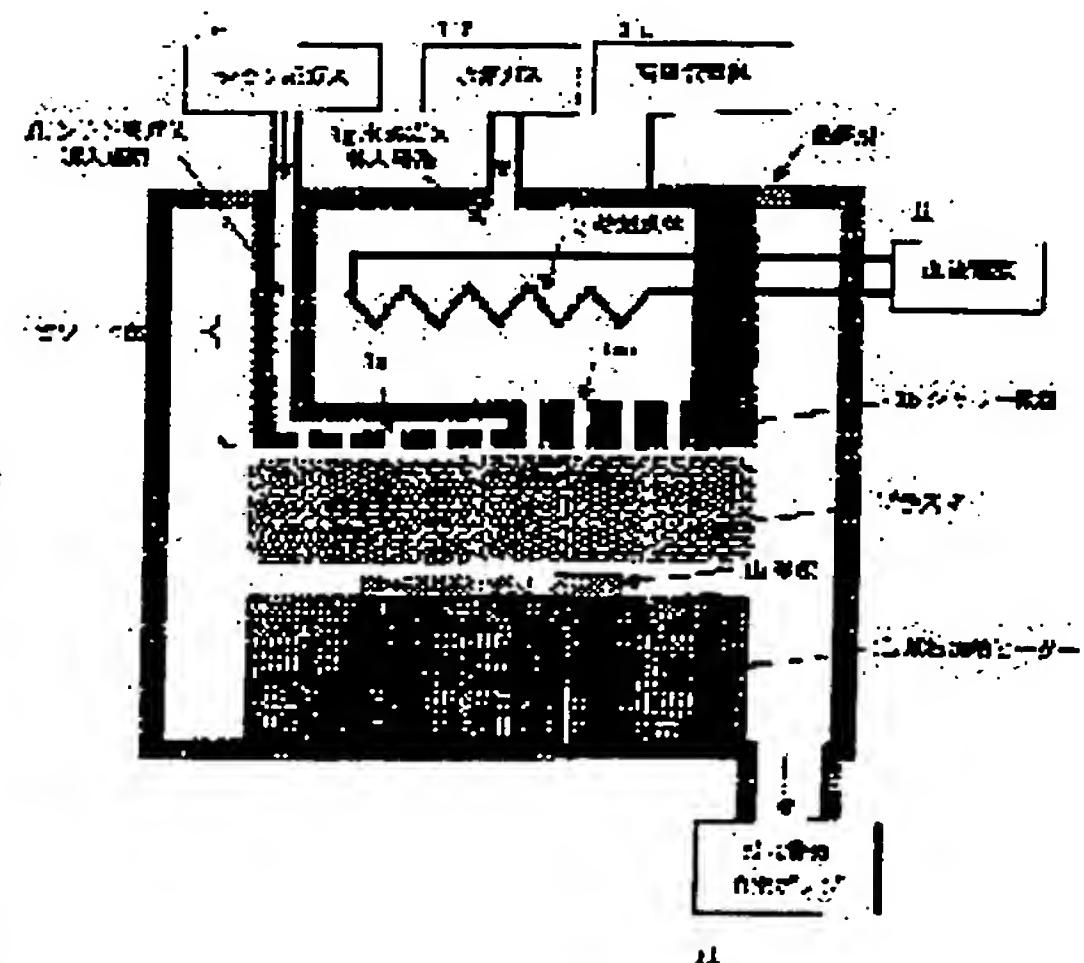
Priority number : 2001293031 Priority date : 26.09.2001 Priority country : JP

**(54) HEAT CATALYST-CONTAINING CATHODE TYPE PECVD APPARATUS, PHOTOELECTRIC TRANSDUCER MANUFACTURED BY USING THE SAME AS WELL AS ITS MANUFACTURING METHOD, HEAT CATALYST- CONTAINING CATHODE TYPE PECVD METHOD, CVD APPARATUS USING THE SAME, FILM FORMED BY THE SAME METHOD AND DEVICE FORMED BY USING THE SAME FILM**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat catalyst-containing cathode type PECVD apparatus capable of inexpensively forming an Si thin film at a high speed in a high quality, and to provide a photoelectric transducer manufactured by using the same and a method for manufacturing the same.

**SOLUTION:** The heat catalyst-containing cathode type PECVD apparatus injects a hydrogen gas and an Si gas from a shower electrode having a plurality of gas jet holes connected to a high-frequency power source, and forms the film on the substrate to be formed with the film. In the apparatus, the introducing route of the hydrogen gas is separated from the introducing route of the Si gas until the route of the hydrogen gas passes the shower electrode, and the heat catalyst connected to a DC power source is arranged on the introducing route of the hydrogen gas of the upstream side from the shower electrode. A distance between the shower electrode and the substrate to be formed with the film is 3 cm or less. A distance between the adjacent two gas injection holes of the shower electrode is the distance or less between the shower electrode and the substrate to be formed with the film.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

10.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**BEST AVAILABLE COPY**

- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-173980  
(P2003-173980A)

(43)公開日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 01 L 21/205		H 01 L 21/205	4 K 0 3 0
C 23 C 16/24		C 23 C 16/24	5 F 0 4 5
H 01 L 31/04		H 01 L 31/04	V 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数84 O.L (全23頁)

(21)出願番号 特願2002-38686(P2002-38686)  
(22)出願日 平成14年2月15日(2002.2.15)  
(31)優先権主張番号 特願2001-293031(P2001-293031)  
(32)優先日 平成13年9月26日(2001.9.26)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000006633  
京セラ株式会社  
京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
(72)発明者 新來 浩一郎  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内  
(72)発明者 千田 浩文  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内  
(72)発明者 白間 英樹  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内

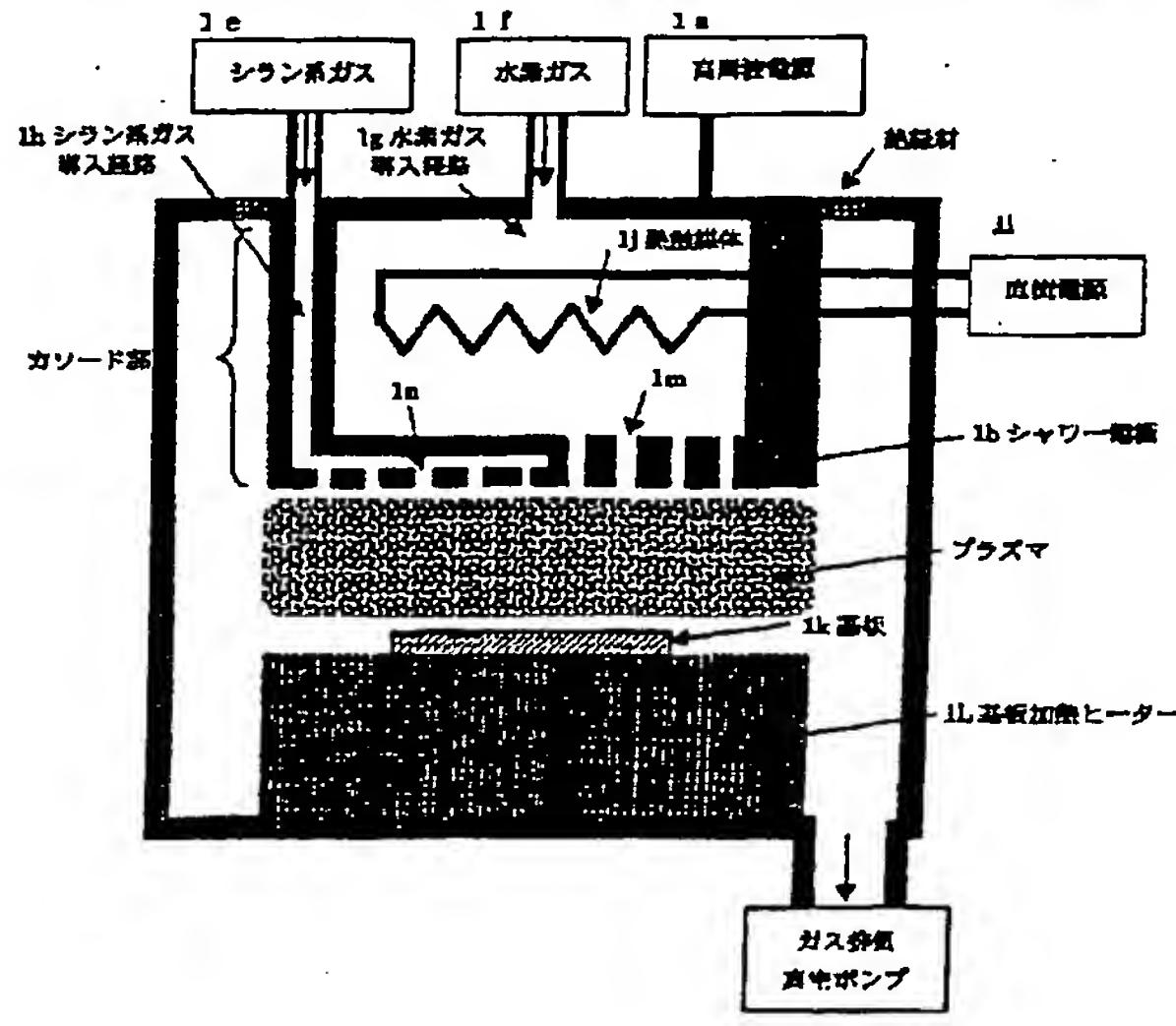
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置、それを用いて作製した光電変換装置並びにその製造方法、および熱触媒体内蔵カソード型PECVD法、それを用いるCVD装置、その方法により形

(57)【要約】

【課題】 Si系薄膜を高速かつ高品質に低成本で製膜することができる熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置及びそれを用いて作製する光電変換装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 高周波電源に接続された複数のガス噴出穴を有するシャワー電極から水素ガスとSi系ガスを噴出させて被製膜基板上に製膜する熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置において、前記水素ガスの導入経路は、前記Si系ガスの導入経路とは前記シャワー電極を通過するまで分離されており、かつ前記シャワー電極よりも上流側の前記水素ガスの導入経路に直流電源に接続された熱触媒体が配設されており、前記シャワー電極と被製膜基板との間の距離が3cm以下であって、前記シャワー電極の隣接する2つのガスの噴出穴間の距離は、前記シャワー電極と前記被製膜基板との間の距離以下であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高周波電源に接続された複数のガス噴出穴を有するシャワー電極から水素ガスとSi系ガスを噴出させて被製膜基板上に製膜する熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置において、前記水素ガスの導入経路は、前記Si系ガスの導入経路とは前記シャワー電極を通過するまで分離されており、かつ前記シャワー電極よりも上流側の前記水素ガスの導入経路に直流電源に接続された熱触媒体が配設されており、前記シャワー電極と被製膜基板との間の距離が3cm以下であって、前記シャワー電極の隣接する2つのガス噴出穴間の距離は、前記シャワー電極と前記被製膜基板との間の距離以下であることを特徴とする熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項2】 前記水素ガスとSi系ガスとが前記シャワー電極を通過する間に混合されることを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項3】 前記水素ガスの導入経路またはSi系ガスの導入経路のうちのいずれかを選択してドーピングガスを導入できるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項4】 前記熱触媒体を複数設け、それぞれ独立して加熱できるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項5】 前記熱触媒体が断続的あるいは周期的に加熱されるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項6】 前記熱触媒体とシャワー電極との間の距離を変更できるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項7】 前記水素ガスの噴出穴の径とSi系ガスの噴出穴の径の大きさが異なっていることを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項8】 前記水素ガスの噴出穴の総数とSi系ガスの噴出穴の総数が異なっていることを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項9】 前記ガスの導入経路に熱触媒体を配設しない水素ガスの導入経路を追加して設け、この熱触媒体を配設しない経路の水素ガス流量と前記熱触媒体を配設した経路の水素ガス流量とを独立して制御できるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項10】 前記熱触媒体と水素ガスの噴出穴との間に輻射遮断部材を配設したことを特徴とする請求項1に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置を用いて形成したSi系薄膜を有する光電変換装置。

【請求項12】 前記Si系薄膜が結晶質Si膜であることを特徴とする請求項11に記載の光電変換装置。

【請求項13】 前記Si系薄膜が結晶質Si膜であり、その結晶成分の体積分率が60%以上95%以下であることを特徴とする請求項11または請求項12に記載の光電変換装置。

【請求項14】 前記Si系薄膜を製膜するときの前記熱触媒体の温度を200°C以上2000°C以下としたことを特徴とする光電変換装置の製造方法。

10 【請求項15】 前記Si系薄膜を製膜するときの前記水素ガスとSi系ガスとのガス流量比(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>)が2以上50以下であることを特徴とする請求項14に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項16】 製膜室において被製膜基板に対向して配置された複数のガス噴出口を有する高周波電源に接続されたシャワーへッドに、分子式にSiまたはCを含むガスを含んだ原料系ガスと、分子式にSiとCを含まないガスからなる非Si・非C系ガスとが分離導入され、少なくとも前記非Si・非C系ガスの導入経路には加熱用電源に接続された熱触媒体が配設され、前記シャワーへッドは前記熱触媒体から放出される輻射を前記製膜室に置かれた被製膜基体に直達させない輻射遮断構造を有し、前記原料系ガスと前記熱触媒体で加熱された前記非Si・非C系ガスとは分離されたままの状態で前記シャワーへッドから噴出され、前記原料系ガスと前記熱触媒体で加熱された前記非Si・非C系ガスとを、13.56MHz以上の高周波電力を出力する前記高周波電源によって生成されたプラズマ空間で混合して前記被製膜基体に膜を堆積させる熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項17】 前記シャワーへッドのガス噴出経路を非直線構造にして前記輻射遮断構造を形成したことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項18】 前記熱触媒体とガス噴出口との間に輻射遮断部材を設置して前記輻射遮断構造を形成したことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項19】 前記輻射遮断部材は、ガス通過経路となる多数の穴を有していることを特徴とする請求項18に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項20】 前記高周波電源の周波数を27MHz以上としたことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項21】 前記高周波電源の周波数を40MHz以上としたことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項22】 前記高周波電源の周波数を60MHz以上としたことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項23】 前記高周波電源の周波数を80MHz以上としたことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項24】 前記高周波電源の周波数を100MHz以上としたことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項25】 前記シャワーへッドにおける前記原料系ガス噴出口と加熱された非Si・非C系ガス噴出口との距離は、このシャワーへッドと前記被製膜基体との距離以下であることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項26】 前記原料系ガスと加熱された非Si・非C系ガスは前記シャワーへッドを通過中に混合されることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項27】 前記プラズマ生成用電極たるシャワーへッドが複数あることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項28】 前記複数のプラズマ生成用電極たるシャワーへッドは、高周波電源からの高周波電力を分配して導入することを特徴とする請求項27に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項29】 前記複数のプラズマ生成用電極たるシャワーへッドにはそれぞれに高周波電源が存在することを特徴とする請求項27に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項30】 前記複数のプラズマ生成用電極たるシャワーへッドに導かれる高周波電力の位相は、少なくとも隣り合う電極間で異なることを特徴とする請求項27に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項31】 前記プラズマ生成用電極たるシャワーへッドには周波数の異なる複数の高周波電力が投入されることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項32】 前記プラズマ生成用電極たるシャワーへッドに投入される高周波電力の周波数は時間的に変動・変調されていることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項33】 前記プラズマは断続的に生成されることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項34】 前記被製膜基体に直流電源またはプラズマ発生用高周波電源よりも低周波数である高周波電源を接続してバイアス電圧を印加することを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項35】 前記熱触媒体は、少なくともその表面が、Ta、W、Re、Os、Ir、Nb、Mo、Ru、Ptのうちの少なくとも1種を主成分とする金属材料からなることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内

蔵カソード型PECVD法。

【請求項36】 前記熱触媒体はワイヤ状であることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項37】 前記熱触媒体は板状あるいはメッシュ状であることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

10 【請求項38】 前記熱触媒体は製膜時の温度以上で数分間以上前処理されることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項39】 前記加熱された非Si・非C系ガスの少なくとも一部は分解・活性化されて前記プラズマ空間に導かれることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項40】 前記熱触媒体の温度は100°C以上200°C以下であることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

20 【請求項41】 前記熱触媒体の温度は200°C以上1900°C以下であることを特徴とする請求項40に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項42】 前記熱触媒体の加熱用電源は、直流電源であることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項43】 前記直流電源の電力は、断続的に供給されることを特徴とする請求項42に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項44】 前記熱触媒体の加熱用電源は、交流電源であることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

30 【請求項45】 前記熱触媒体を複数設けて独立に加熱することを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項46】 前記熱触媒体を断続的あるいは周期的に加熱することを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項47】 前記熱触媒体とシャワーへッドとの間の距離を可変としたことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

40 【請求項48】 前記原料系ガスの噴出口径と前記非Si・非C系ガスの噴出口径が異なることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項49】 前記原料系ガスの噴出口数と前記非Si・非C系ガスの噴出口数が異なることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項50】 前記非Si・非C系ガスの導入経路は複数あり、少なくとも1経路の非Si・非C系ガスは熱触媒体で加熱されることなく前記プラズマ空間に導かれることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カ

ソード型PECVD法。

【請求項51】 前記熱触媒体で加熱されない非Si・非C系ガス導入経路は前記原料系ガス導入経路に合流していることを特徴とする請求項50に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項52】 前記非Si・非C系ガスの導入経路の内壁、シャワーヘッドの内壁、および輻射遮断部材の少なくともいずれかの表面の少なくとも一部は、Ni、Pd、Ptのうちの少なくともいずれかを含む材料からなることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項53】 前記原料系ガスの導入経路にも熱触媒体が配設されており、該熱触媒体は原料系ガスが分解する温度以下に制御されていることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項54】 前記原料系ガスの導入経路に配設された熱触媒体は、原料系ガスに分子式にSiを含むガスが含まれている場合は500°C以下に制御することを特徴とする請求項53に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項55】 前記製膜室内壁面は加熱されることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項56】 前記製膜室内壁面の加熱は、製膜室内に設置されたヒーターによって実現されることを特徴とする請求項55に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項57】 前記原料系ガスに分子式にSiを含むガスが含まれている場合は、前記製膜室内に設置されたヒーターの温度を500°C以下に制御することを特徴とする請求項56に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項58】 前記ドーピングガスを前記原料ガス導入経路または前記非Si・非C系ガス導入経路に導入することを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項59】 前記触媒体の加熱用電源回路にはパスコンデンサ(高周波阻止手段)を設置したことを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項60】 前記被製膜基体は、平板状、もしくは円筒状であることを特徴とする請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法。

【請求項61】 請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法を実現できる製膜室を少なくとも1室有した複数の真空室からなることを特徴とするCVD装置。

【請求項62】 前記複数の真空室には、少なくともp型膜形成用製膜室、i型膜形成用製膜室、n型膜形成用製膜室が含まれ、少なくとも該i型膜形成用製膜室は熱

触媒体内蔵カソード型PECVD法を実現できる製膜室であることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

【請求項63】 前記複数の真空室の少なくともひとつはCat-CVD法を実現できる製膜室であることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

【請求項64】 前記複数の真空室の少なくともひとつはPECVD法を実現できる製膜室であることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

10 【請求項65】 前記複数の真空室には少なくとも前室が含まれることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

【請求項66】 前記複数の真空室には少なくとも前室と後室が含まれることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

【請求項67】 前記複数の真空室には少なくとも加熱室が含まれることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

20 【請求項68】 前記複数の真空室は線状に連続に接続されていることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

【請求項69】 前記複数の真空室は少なくともひとつ存在するコア室に接続されていることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

【請求項70】 前記製膜室はデポダウン方式であることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

【請求項71】 前記製膜室はデポアップ方式であることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

30 【請求項72】 前記製膜室は縦型であることを特徴とする請求項61に記載のCVD装置。

【請求項73】 請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法によって形成されたことを特徴とする膜。

【請求項74】 前記膜は、原料系ガスには分子式にSiを含んだガスは含まれるが、分子式にCを含んだガスは含まれず、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi系膜であることを特徴とする請求項73に記載の膜。

40 【請求項75】 前記膜は、原料系ガスには分子式にSiを含むガスと分子式にCを含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-C系膜であることを特徴とする請求項73に記載の膜。

【請求項76】 前記膜は、原料系ガスには分子式にSiを含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれ、分子式にNを含むガスは原料系ガスあるいは非Si・非C系ガスの少なくともいずれかに含まれることによって形成されたSi-N系膜であることを特徴とする請求項73に記載の膜。

【請求項77】 前記膜は、原料系ガスには分子式にS

*i*を含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはO<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-O系膜であることを特徴とする請求項73に記載の膜。

【請求項78】前記膜は、原料系ガスには分子式にSiを含むガスとGeを含むガスが含まれ、非Si・非CガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-Ge系膜であることを特徴とする請求項73に記載の膜。

【請求項79】前記膜は、原料系ガスには分子式にCを含むガスが含まれ、非Si・非CガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたC系膜であることを特徴とする請求項73に記載の膜。

【請求項80】前記請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法によって形成された膜を用いたことを特徴とするデバイス。

【請求項81】前記デバイスが光電変換装置であることを特徴とする請求項80に記載のデバイス。

【請求項82】前記光電変換装置が太陽電池であることを特徴とする請求項81に記載のデバイス。

【請求項83】前記デバイスが光受容体装置であることを特徴とする請求項80に記載のデバイス。

【請求項84】前記デバイスが表示用装置であること特徴とする請求項80に記載のデバイス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置及びそれを用いて作製した光電変換装置及びその製造方法に関し、特に薄膜Si系太陽電池に代表される光電変換装置におけるSi系薄膜を高速で高品質に製膜できる熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置及びそれを用いて作製した光電変換装置及びその製造方法に関する。また、本発明は大面積成膜が可能な熱触媒体内蔵カソード型PECVD法、その方法を実施するCVD装置、その方法により形成した膜、及びその膜を用いて形成したデバイスに関する。

##### 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】結晶質Si膜の高速で高品質な製膜は、特に薄膜Si系太陽電池の低コスト化に必要不可欠である。結晶質Si膜の低温製膜法としては、大別してPECVD法とCat-CVD法がある。ともに比較的低温度で結晶質Si膜が得られる利点があり、これまでに活発な研究開発がなされてきた。

【0003】また、薄膜Si系太陽電池の高効率化には、例えば、水素化アモルファスSi膜（以下a-Si:H膜とも表記する）と結晶質Si膜を用いてタンデム型などの多接合型太陽電池とすることが有効であるが、この場合のa-Si:H膜の形成においても、PECVD法とCat-CVD法は共に、比較的低温度下での高速・高品質製膜技術として有望である。

【0004】なお、大面積デバイスの代表格である太陽電池への応用にあたっては、高速・高品質製膜技術に加えて、大面積にわたって均一な膜質・膜厚分布を実現しうる大面積製膜技術の開発も不可欠である。

【0005】図8に従来のPECVD装置を、図9に従来のCat-CVD装置を示す。図8中の800はシャワー・ヘッド、801はガス導入口、802はガス噴出口、803はプラズマ空間、804はプラズマ生成用電極、805は高周波電源、806は被製膜基体、807は基板加熱ヒーター、808はガス排気用真空ポンプである。また、図9中の900はシャワー・ヘッド、901はガス導入口、902はガス噴出口、903は活性ガス空間、904は熱触媒体、905は熱触媒体の加熱用電源、906は被製膜基体、907は基板加熱ヒーター、908はガス排気用真空ポンプである。

【0006】しかしながら、これらの従来技術には以下に述べる問題点がある。すなわち、従来のRF周波数の電源を用いたPECVD法では、高速な製膜条件でSi膜を結晶化させるには充分な活性水素の供給が必要であるが、このためには水素希釈率を上げたり、高周波パワーを上げる必要がある。水素希釁率を上げるとSiH<sub>n</sub>等の原料ガスの分圧が下がるので製膜速度の増大とは逆行し、また高周波パワーが増大すると電子密度が上昇して原料ガスの分解が促進されて製膜速度が増大するが、同時に電子温度が上昇するので、イオン衝撃が増大するとともに、高次シランの生成量が増大し、膜質の高品質化には逆行する。

【0007】ここで高次シランとは、本明細書中では、Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub>の気体分子式において、nがせいぜい5程度までのものとする。ただし、nがさらに大きなSi<sub>n</sub>H<sub>m</sub>気体分子が存在しないわけではなく、気相中に存在するSiH<sub>n</sub>分子などとの重合反応や、特にプラズマ中ではプラスイオンとマイナス帯電分子との合体反応を繰り返せば、数10nmオーダーサイズまでのクラスターと、それ以上のサイズのパーティクル（いわゆる粉体）も生成される。もちろんこれらのクラスターと粉体の生成は膜の高品質化に逆行するマイナス因子である。

【0008】このため、高電子密度かつ低電子温度を実現する技術として、従来のRF周波数に対してさらに高周波化をはかったVHF周波数を用いたPECVD法が近年注目を集めている（J. Meier et al., Technical digest of 11th PVSEC (1999) p. 221, O. Vetterl et al., Technical digest of 11th PVSEC (1999) p. 233）。

【0009】プラズマ励起周波数をVHF帯以上とすれば、プラズマ生成用の投入パワーを増大させることなく、電子密度の増大が可能があるので、原料ガスの1電子衝突分解反応の絶対量を増大させることができ、高速製膜が可能となる。このときプラズマポテンシャルもRFでのそれに比べて低く保つことができるのでイオン衝

撃がより低減される結果、より高品質な製膜が可能となる。

【0010】これによってRF周波数に比べてより高速で結晶質Si膜が得られるようになったが、さらなる高速製膜化を図るにはやはりパワーを高めざるをえず、前述と同様に膜質の低下の問題に行き当たる。

【0011】特に、結晶質Si膜の形成には充分な量の原子状水素の生成が必要であり、このためにはいかにVHF帯周波数を用いてもある程度のプラズマ生成用投入パワーの増大は避けられず、やはり前記した問題の招来を避けられなかった。

【0012】VHF周波数をさらに高めることも考えられるが、VHF領域に入った段階で既に大面積化に困難が生じるので、さらなる高周波化は大面積デバイスである太陽電池の大量生産には逆行する方向にある。

【0013】ここでプラズマ生成用パワーを上げることなく原子状水素密度を上げる方策として、ガス流量比H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>を上げることが考えられるが、これではSiH<sub>4</sub>ガスの分圧が下がってしまい高速製膜には逆行する方向にあるので、結局はプラズマ生成用パワーを増大させてSiH<sub>4</sub>の分解を促進させねばならなかった。また、プラズマ生成用パワーを増大させてもイオンダメージを軽減できる方策として製膜圧力を上げることが考えられるが、これでは高次シラン生成反応がかえって促進されてしまうため粉体生成などの膜品質低減要因を排除できなかつた。

【0014】一方、Cat-CVD法(=触媒CVD法；HW-CVD法(ホットワイヤーCVD法)も同一原理)では、結晶質Si膜を比較的容易に高速形成でき、大面積化についても原理的な制約がないため、近年とみに注目を集めている(H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3175-3187, R. E. I. Schropp et al, Technical digest of 11th PVSEC (1999) p. 929-930)。

【0015】この方法では、プラズマを用いないので、PECVD法の場合に述べたイオン衝撃の問題は原理的に存在せず、また粉体発生も極めて少なく、さらに原子状水素の生成が非常に促進されるので、結晶質Si膜の形成を行いやすいという特長を有している。

【0016】しかし、現状では膜質がPECVD法のそれよりも劣るという問題がある。原因としては、熱輻射によって製膜表面の温度が上昇すること、高次シランの生成が促進されることなどが考えられるが、今のところ根本的な改善の目処は立っていない。

【0017】SiH<sub>4</sub>ガスが熱触媒体で分解される際に、原子状Siと原子状H<sub>2</sub>が生成され、後者の原子状H<sub>2</sub>は結晶質Si膜形成に非常に好適であるが、前者の原子状Siは高品質Si膜形成には好ましくないものであり、またこの原子状Siが気相中でH<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oなどと反応することによって生じるSiH<sub>2</sub>やSiH<sub>2</sub>Oといったラジカルも高品質Si膜形成には同じく好ましくない。

【0018】以上の課題に対して、本発明者らはかねてからPECVD法とCat-CVD法との融合化を検討し、特願2000-130858号で熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置の基本構造を開示した。すなわち、プラズマCVD装置において、プラズマの発生領域よりも上流側のガス経路にタンクステンまたはタンタルからなる熱触媒体を配設したり、ガス経路ごとに異なる熱触媒体を配設したり、あるいは水素ガス経路のみに熱触媒体を配設して、シャワー電極の下流側でガスを混合するものである。しかし、そこにおいても、膜厚分布の均一性の確保、活性水素の密度の制御方法、熱輻射の遮断方法などさらに解決されるべき課題が残っていた。

【0019】また、膜の結晶性とプラズマ周波数条件との関係は未だ明らかにはなっていなかった。

【0020】なお、Technical digest of 11th PVSEC (1999) p779には、プラズマCVD装置において、水素ガスの導入ポートの直後に熱触媒体を配置したものが開示されている。水素ガスとシランガスの導入ポートは異なっているが、この水素ガスとシランガスはシャワー電極を通すものではなく、均一な膜厚分布や膜質分布を得ることは困難である。また、触媒体はシャワー電極で製膜空間と隔離されていないのでシランガスとの接触反応の低減は不可能である。

【0021】したがって、この装置構成では、高品質製膜においては好ましくない原子状Siや、それとの気相反応生成分子である同じく高品質製膜においては好ましくないSiH<sub>2</sub>やSiH<sub>2</sub>O等のラジカル生成は避けられない。また輻射遮断構造やプラズマ生成周波数のVHF化の概念も示されておらず高品質化は困難である。

【0022】また、Technical digest of 16th EPSEC (2000) p421には、容量結合型RFプラズマCVD装置において、熱触媒体をプラズマ空間に設置したものが開示されているが、ガスを分離して導入するものではなく、また導入されるガスはシャワー電極を通すものでもない。

【0023】この装置構成では、熱触媒体をプラズマ空間に設置してあるので被製膜基体への輻射遮断は不可能である。

【0024】特許第2692326号には、触媒体と基板との間にガスが通過できる輻射遮断部材を設置した触媒CVD法が開示されているが、ガスを分離して導入するものではなく、PECVD法によるものでもない。

【0025】特開平10-310867号には、プラズマ発生用電極とガス導入口との間に触媒電極を備えた薄膜形成装置が開示されているが、ガスを分離して導入するものではない。

【0026】また、輻射遮断構造を有するものでもない。

【0027】特開平11-54441号には、熱触媒体

が配置される容器内に原料ガスが供給され、この容器内部が基板と隔離されており、ガス吹き出し口から差圧によりガスが基板に供給される触媒CVD装置が開示されているが、ガスを分離して導入するものではなく、PECVD法に関するものでもない。

【0028】特許第1994526号には、原料ガスとこの原料ガスを分解するための加熱ガスとを導入し、膜形成する方法が開示されているが、シャワーへッドを用いるものではなく、また輻射遮断構造を有するものでもない。

【0029】特許第1994527号には、原料ガスを熱分解して膜形成する方法が開示されているが、原料ガスを熱分解しない方法ではなく、また輻射遮断構造を有するものでもない。また、プラズマを用いるものではなく、シャワーへッドを用いるものでもない。

【0030】特許第1927388号には、製膜空間にタンクステンからなるメッシュ状の活性化手段を設けて水素を含むガスを活性化して膜堆積させる方法が開示されているが、原料ガスを熱分解することなく分離導入する方法ではなく、輻射遮断構造を有するものでもない。

【0031】特許第2547741号には、一方の輸送管が他方のそれを内部に配置する構造で、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とを分離導入する方法が開示されているが、シャワーへッドを用いるものではなく、また輻射遮断構造を有するものでもない。

【0032】特許第2927944号には、水素ガスを成膜空間とは異なる空間で活性化して、これを原料ガスと混合、接触させてプラズマ領域を形成し、この水素ガスの活性化を周期的にすることで被製膜基板がプラズマに間欠的・周期的に晒されるようにして膜堆積を行う方法が開示されているが、シャワーへッドを用いるものではなく、また輻射遮断構造を有するものでもない。

【0033】特開2000-114256号には、原料ガスに触媒を作用させて分解し、これをプラズマ処理して膜形成する方法が述べられているが、原料ガスを分離導入するものではなく、またシャワーへッドを用いるものではなく、また輻射遮断構造を有するものでもない。

【0034】特開2000-331942号には、プラズマ発生部から基板表面に至る近傍に設置された表面反応機構部分を有した装置構成で膜形成する方法が開示されているが、原料ガスを熱分解することなく分離導入するものではなく、またシャワーへッドを用いるものではない。また、熱触媒体はプラズマと基板の間にあるので、基板への輻射遮断は不可能である。

【0035】特開2000-323421号には、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とを分離導入し、SiH<sub>4</sub>ガスはプラズマで活性化してイオン及びラジカルを基板に照射し、H<sub>2</sub>ガスはガス導入口に具備した加熱触媒体で活性化させて基板に照射する方法が開示されているが、シャワーへッドを用いるものではなく、また輻射遮断構造を有するもので

もない。

【0036】特開平9-137274号には、プラズマ空間にSiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>とを分離導入し、H<sub>2</sub>は導入過程で熱やプラズマなどで活性化する方法が開示されているが、シャワーへッドを用いるものではなく、また輻射遮断構造を有するものでもない。

【0037】本発明は、このような背景のもとになされたものであり、Si系薄膜を高速かつ高品質に低成本で製膜することができる熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置及びそれを用いて作製する光電変換装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0038】また、本発明は、C系膜を高速かつ高品質に形成する装置及びその膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0039】また、本発明は、Si系膜あるいはC系膜の高速かつ高品質製膜を実現しつつ、同時に大面積にわたって均一膜厚かつ均質膜質で製膜することができる装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0040】また、本発明は、熱触媒体内蔵カソード型PECVD法を用いて形成した膜を用いて作製した半導体デバイスを提供することを目的とする。

【0041】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係る熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、高周波電源に接続された複数のガス噴出穴を有するシャワー電極から水素ガスとSi系ガスを噴出させて被製膜基板上に製膜する熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置において、前記水素ガスの導入経路は、前記Si系ガスの導入経路とは前記シャワー電極を通過するまで分離されており、かつ前記シャワー電極よりも上流側の前記水素ガスの導入経路に直流電源に接続された熱触媒体が配設されており、前記シャワー電極と被製膜基板との間の距離が3cm以下であって、前記シャワー電極の隣接する2つのガスの噴出穴間の距離は、前記シャワー電極と前記被製膜基板との間の距離以下であることを特徴とする。

【0042】上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記水素ガスとSi系ガスとが前記シャワー電極を通過する間に混合されることが望ましい。

【0043】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記水素ガスの導入経路またはSi系ガスの導入経路のうちのいずれかを選択して、ドーピングガスを導入できるようにすることが望ましい。

【0044】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記熱触媒体を複数設け、それぞれ独立して加熱できるようにすることが望ましい。

【0045】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記熱触媒体への電力供給を断続的あるいは周期的に行なうことで熱触媒体加熱が断続的あるいは周期的に行われるようになることが望ましい。

【0046】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記熱触媒体とシャワー電極との間の距離を可変とすることが望ましい。

【0047】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記水素ガスの噴出穴の径とSi系ガスの噴出穴の径の大きさが異なっていることが望ましい。

【0048】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記水素ガスの噴出穴の総数とSi系ガスの噴出穴の総数が異なっていることが望ましい。

【0049】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記ガスの導入経路に熱触媒体を配設しない水素ガスの導入経路を追加して設け、この熱触媒体を配設しない経路の水素ガス流量と前記熱触媒体を配設した経路の水素ガス流量とを独立して制御できるようすることが望ましい。

【0050】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、前記熱触媒体と水素ガスの噴出穴との間に輻射遮断部材を配設することが望ましい。

【0051】さらに、請求項11に係る光電変換装置では、上記のような熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置を用いて形成したSi系薄膜を有することを特徴とする。

【0052】上記光電変換装置では、前記Si系薄膜が結晶質Si膜であることが望ましい。

【0053】また、上記光電変換装置では、前記Si系薄膜が結晶質Si膜であり、その結晶成分の体積分率が60%以上95%以下であることが望ましい。

【0054】さらに、請求項14に係る光電変換装置の製造方法では、前記Si系薄膜を製膜するときの前記熱触媒体の温度を200°C以上2000°C以下とすることが望ましい。

【0055】上記光電変換装置の製造方法では、前記Si系薄膜を製膜するときの前記水素ガスとSi系ガスとのガス流量比(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>)が2以上50以下であることが望ましい。

【0056】さらに、請求項16に係る熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、製膜室において被製膜基体に対向して配置された複数のガス噴出口を有する高周波電源に接続されたシャワーHEADに、分子式にSiまたはCを含むガスを含んだ原料系ガスと、分子式にSiとCを含まないガスからなる非Si・非C系ガスとが分離導入され、少なくとも前記非Si・非C系ガスの導入経路には加熱用電源に接続された熱触媒体が配設され、前記シャワーHEADは前記熱触媒体から放出される輻射を前記製膜室に置かれた被製膜基体に直達させない輻射遮断構造を有し、前記原料系ガスと前記熱触媒体で加熱された前記非Si・非C系ガスとは分離されたままの状態で前記シャワーHEADから噴出され、前記原料系ガスと前記熱触媒体で加熱された前記非Si・非C系ガスとを、13.56MHz以上の高周波電力を出力する前記

高周波電源によって生成されたプラズマ空間で混合して前記被製膜基体に膜を堆積させることを特徴とする。

【0057】上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記シャワーHEADのガス噴出経路を非直線構造にして前記輻射遮断構造を形成することが望ましい。

【0058】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体とガス噴出口との間に輻射遮断部材を設置して前記輻射遮断構造を形成することが望ましい。

10 【0059】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記輻射遮断部材は、ガス通過経路となる多数の穴を有していることが望ましい。

【0060】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記高周波電源の周波数を27MHz以上とすることが望ましい。

【0061】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記高周波電源の周波数を40MHz以上とすることが望ましい。

20 【0062】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記高周波電源の周波数を60MHz以上とすることが望ましい。

【0063】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記高周波電源の周波数を80MHz以上とすることが望ましい。

【0064】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記高周波電源の周波数を100MHz以上とすることが望ましい。

30 【0065】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記シャワーHEADにおける前記原料系ガス噴出口と加熱された非Si・非C系ガス噴出口との距離は、このシャワーHEADと前記被製膜基体との距離以下であることが望ましい。

【0066】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記原料系ガスと加熱された非Si・非C系ガスは前記シャワーHEADを通過中に混合されることが望ましい。

【0067】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記プラズマ生成用電極たるシャワーHEADが複数あることが望ましい。

40 【0068】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記複数のプラズマ生成用電極たるシャワーHEADは、高周波電源からの高周波電力を分配して導入することが望ましい。

【0069】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記複数のプラズマ生成用電極たるシャワーHEADにはそれぞれに高周波電源が存在することが望ましい。

【0070】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記複数のプラズマ生成用電極たるシャワーHEADに導かれる高周波電力の位相は、少なくとも隣

り合う電極間で異なることが望ましい。

【0071】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記プラズマ生成用電極たるシャワーへッドには周波数の異なる複数の高周波電力が投入されることが望ましい。

【0072】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記プラズマ生成用電極たるシャワーへッドに投入される高周波電力の周波数は時間的に変動・変調されていることが望ましい。

【0073】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記プラズマは断続的に生成されることが望ましい。

【0074】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記被製膜基体に直流電源またはプラズマ発生用高周波電源よりも低周波数である高周波電源を接続してバイアス電圧を印加することが望ましい。

【0075】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体は、少なくともその表面が、Ta、W、Re、Os、Ir、Nb、Mo、Ru、Ptのうちの少なくとも1種を主成分とする金属材料からなることが望ましい。

【0076】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体はワイヤ状であることが望ましい。

【0077】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体は板状あるいはメッシュ状であることが望ましい。

【0078】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体は製膜時の温度以上で数分間以上前処理されることが望ましい。

【0079】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記加熱された非Si・非C系ガスの少なくとも一部は分解・活性化されて前記プラズマ空間に導かれることが望ましい。

【0080】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体の温度は100°C以上200°C以下であることが望ましい。

【0081】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体の温度は200°C以上190°C以下であることが望ましい。

【0082】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体の加熱用電源は、直流電源であることが望ましい。

【0083】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記直流電源の電力は、断続的に前記熱触媒体に供給されることが望ましい。

【0084】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体の加熱用電源は、交流電源であることが望ましい。

【0085】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記ドーピングガスを前記原料ガス導入経

VD法では、前記熱触媒体を複数設けて独立に加熱することが望ましい。

【0086】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体を断続的あるいは周期的に加熱することが望ましい。

【0087】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体とシャワーへッドとの間の距離を可変とすることが望ましい。

【0088】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記原料系ガスの噴出口径と前記非Si・非C系ガスの噴出口径が異なることが望ましい。

【0089】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記原料系ガスの噴出口数と前記非Si・非C系ガスの噴出口数が異なることが望ましい。

【0090】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記非Si・非C系ガスの導入経路は複数あり、少なくとも1経路の非Si・非C系ガスは熱触媒体で加熱されることなく前記プラズマ空間に導かれることが望ましい。

【0091】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記熱触媒体で加熱されない非Si・非C系ガス導入経路は前記原料系ガス導入経路に合流していることが望ましい。

【0092】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記非Si・非C系ガスの導入経路の内壁、シャワーへッドの内壁、および輻射遮断部材の少なくともいずれかの表面の少なくとも一部は、Ni、Pd、Ptのうちの少なくともいずれかを含む材料からなることをが望ましい。

【0093】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記原料系ガスの導入経路にも熱触媒体が配設されており、該熱触媒体は原料系ガスが分解する温度以下に制御されていることが望ましい。

【0094】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記原料系ガスの導入経路に配設された熱触媒体は、原料系ガスに分子式にSiを含むガスが含まれている場合は500°C以下に制御することが望ましい。

【0095】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記製膜室内壁面は加熱されることが望ましい。

【0096】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記製膜室内壁面の加熱は、製膜室内に設置されたヒーターによって実現されることが望ましい。

【0097】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記原料系ガスに分子式にSiを含むガスが含まれている場合は、前記製膜室内に設置されたヒーターの温度は500°C以下に制御することが望ましい。

【0098】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記ドーピングガスを前記原料ガス導入経

路または前記非Si・非C系ガス導入経路に導入することが望ましい。

【0099】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記触媒体の加熱用電源回路にはパスコンデンサ（高周波阻止手段）を設置することが望ましい。

【0100】また、上記熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では、前記被製膜基体は、平板状、もしくは円筒状であることが望ましい。

【0101】さらに、請求項61に係るCVD装置では、請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法を実現できる製膜室を少なくとも1室有した複数の真空室からなることを特徴とする。

【0102】上記CVD装置では、前記複数の真空室には、少なくともp型膜形成用製膜室、i型膜形成用製膜室、n型膜形成用製膜室が含まれ、少なくとも該i型膜形成用製膜室は熱触媒体内蔵カソード型PECVD法を実現できる製膜室であることが望ましい。

【0103】また、上記CVD装置では、前記複数の真空室の少なくともひとつはCat-CVD法を実現できる製膜室であることが望ましい。

【0104】また、上記CVD装置では、前記複数の真空室の少なくともひとつはPECVD法を実現できる製膜室であることが望ましい。

【0105】また、上記CVD装置では、前記複数の真空室には少なくとも前室が含まれることが望ましい。

【0106】また、上記CVD装置では、前記複数の真空室には少なくとも前室と後室が含まれることが望ましい。

【0107】また、上記CVD装置では、前記複数の真空室には少なくとも加熱室が含まれることが望ましい。

【0108】また、上記CVD装置では、前記複数の真空室は線状に連続に接続されていることが望ましい。

【0109】また、上記CVD装置では、前記複数の真空室は少なくともひとつ存在するコア室に接続されていることが望ましい。

【0110】また、上記CVD装置では、前記製膜室はデポダウン方式であることが望ましい。

【0111】また、上記CVD装置では、前記製膜室はデポアップ方式であることが望ましい。

【0112】また、上記CVD装置では、前記製膜室は縦型であることが望ましい。

【0113】さらに、請求項73に係る膜は、請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法によって形成されたことを特徴とする。

【0114】また、上記膜では、原料系ガスには分子式にSiを含んだガスは含まれるが、分子式にCを含んだガスは含まれず、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi系膜であることが望ましい。

【0115】また、上記膜では、原料系ガスには分子式

にSiを含むガスと分子式にCを含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-C系膜であることが望ましい。

【0116】また、上記膜では、原料系ガスには分子式にSiを含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれ、分子式にNを含むガスは原料系ガスあるいは非Si・非C系ガスの少なくともいずれかに含まれることによって形成されたSi-N系膜であることが望ましい。

10 【0117】また、上記膜では、原料系ガスには分子式にSiを含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはO<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-O系膜であることが望ましい。

【0118】また、上記膜では、原料系ガスには分子式にSiを含むガスとGeを含むガスが含まれ、非Si・非CガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-Ge系膜であることが望ましい。

【0119】また、上記膜では、原料系ガスには分子式にCを含むガスが含まれ、非Si・非CガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたC系膜であることが望ましい。

【0120】さらに、請求項80に係るデバイスでは、請求項16に記載の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法によって形成された膜を用いたことを特徴とする。

【0121】上記デバイスは、光電変換装置であることが望ましい。

【0122】また、上記デバイスは、前記光電変換装置が太陽電池であることが望ましい。

【0123】また、上記デバイスは、光受容体装置であることが望ましい。

【0124】また、上記デバイスは、表示用装置であることが望ましい。

### 【0125】

【発明の実施の形態】以下、請求項1～15に係る発明の実施形態を図面1乃至図5に基づいて詳細に説明する。図1は、高周波電源1aに接続された平板状のシャワー電極1bからガスを噴出させて製膜する熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置1cを示している。

【0126】高周波電源1aの周波数としては、13.5MHzから100MHz程度までの値を用いることができるが、1m<sup>2</sup>程度以上の大面積に製膜する場合には60MHz程度以下の周波数を用いるのが望ましい。

【0127】排気系には真空ポンプ1dが配設されているが、膜中への排気系からの不純物混入を抑制するためにターボ分子ポンプ等のドライ系の真空ポンプを用いることが望ましい。到達真空度は少なくとも1E<sup>-3</sup>Pa以下とし、1E<sup>-4</sup>Pa以下とすればより望ましい。製膜時の圧力は10～1000Pa程度の範囲とする。

【0128】原料ガスには、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>などのSi系ガス1eを

用い、希釈ガスには水素ガス $1\text{f}$ を用いる。ドーピングする場合は、p型ドーピングガスには $\text{B}_2\text{H}_6$ 等を用い、n型ドーピングガスには $\text{PH}_3$ 等を用いる。

【0129】水素ガスの導入経路 $1\text{g}$ は、少なくとも $\text{Si}$ 系ガスの導入経路 $1\text{h}$ とはシャワー電極 $1\text{b}$ を通過するまで分離されており、水素ガスの導入経路にはシャワー電極 $1\text{b}$ よりも上流側に直流電源 $1\text{i}$ に接続された熱触媒体 $1\text{j}$ が配設されている。熱触媒体 $1\text{j}$ には、タンゲステンあるいはタンタルなどの高融点金属材料を用い、直流電流を流すことで発熱させて高温化させる。熱触媒体の温度は $200\sim2000^\circ\text{C}$ の範囲で必要に応じて設定できる。また、熱触媒体の形状は線状でも面状でもよい。

【0130】基体 $1\text{k}$ の温度は基体加熱ヒータ $1\text{l}$ により $100\sim400^\circ\text{C}$ の温度条件とし、望ましくは $200\sim300^\circ\text{C}$ とする。本装置では、熱触媒体 $1\text{j}$ がシャワー電極 $1\text{b}$ を挟んで膜を形成する領域から離れた位置に設置されているので、製膜する面への熱輻射が低く抑えられ、基体温度を容易に制御することができる。

【0131】ここで、シャワー電極 $1\text{b}$ と被製膜基体 $1\text{k}$ との間の距離は $3\text{cm}$ 以下とする。シャワー電極 $1\text{b}$ と被製膜基体 $1\text{k}$ との間の距離が $3\text{cm}$ を超えると $200\text{Pa}$ 程度以上での比較的高いガス圧力での高周波放電が不安定となり、膜厚や膜質の均一性に問題が生じる。

【0132】また、隣接する2つの水素ガスの噴出穴 $1\text{m}$ の間の距離、及び隣接する2つの $\text{Si}$ 系ガスの噴出穴 $1\text{n}$ の間の距離は、前記シャワー電極 $1\text{b}$ と基体 $1\text{k}$ の間の距離以下とする。この距離を超えると膜厚及び膜質のばらつきが無視できなくなる。具体的には、膜厚に関しては $\pm 15\%$ 程度以下で制御することが困難となり、発電特性が不均一となって効率低下を招来する。また、膜質については例えば結晶化率を $\pm 20\%$ 程度以下で制御できなくなり、同じく効率低下を招来する。

【0133】以上によっても膜厚や膜質の均一性が不充分な場合は、水素ガスと $\text{Si}$ 系ガスがシャワー電極 $1\text{b}$ を通過する間に混合されるようにすればよい。

【0134】次に、 $\text{B}_2\text{H}_6$ や $\text{PH}_3$ などのドーピングガス(不図示)を混合して導入する場合、そのガスの導入経路としては、熱触媒体が配設された水素ガスの導入経路 $1\text{f}$ 、あるいは熱触媒体が配設されていない $\text{Si}$ 系ガスの導入経路 $1\text{h}$ のいずれかを必要に応じて選択することができる。後者を選べば通常のPECVD法と同様のドーピング特性を期待できるが、特にドーピング元素の活性度を上げる必要がある場合は前者を選べばよい。ただし前者の場合、熱触媒体に接触することで励起分解され導入経路配管内に製膜してしまう損失成分があるため、ドーピングガスの導入量をそれに応じて調節する必要がある。

【0135】本発明の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法の最大の特長は、熱触媒体を付加したことによって

活性水素の密度を通常のPECVD法よりも高めることができるようにになった点にある。これによって水素希釈の低い条件(シラン系ガス濃度が高い条件)や、より周波数の低い高周波条件等の通常のPECVD法だけでは結晶化が困難な条件であっても容易に結晶化ができるようになる。この結果、通常のPECVD法だけの場合に比べて、結晶質 $\text{Si}$ 膜をより高速で形成できるようになり、また結晶質 $\text{Si}$ 膜をより大面積に形成できるようになる。

【0136】このとき活性水素の密度が得られる膜の膜質や製膜速度に対して非常に重要な物理量になるが、その密度の制御方法としては以下に述べるものがある。

【0137】第1の方法は、熱触媒体の温度を制御する方法であり、熱触媒体の温度に比例して活性水素の密度を増減させることができる。熱触媒体の温度は $200^\circ\text{C}\sim2000^\circ\text{C}$ の範囲で設定できる。ただし、 $400^\circ\text{C}$ 以下では熱触媒体を付加する効果が顕著には得られなくなり、また $1900^\circ\text{C}$ 以上では触媒体や周辺部材からの不純物の脱ガスや、触媒体の材料自体の蒸発などの問題が生じるので、望ましくは $400^\circ\text{C}\sim1900^\circ\text{C}$ の範囲で設定する。

【0138】このとき、熱触媒体の材料としてタンゲステンを用いる場合は熱触媒体の温度は $1600^\circ\text{C}$ 以上とするのが望ましい。その理由は、熱触媒体 $1\text{j}$ は装置の構成上は水素ガス経路のみに配設されており、水素ガスのみと接触する場合は熱触媒体の温度の下限値に制限はないが、実際には $\text{Si}$ 系ガス $1\text{e}$ の成分がシャワー電極 $1\text{b}$ の水素ガスの噴出穴 $1\text{m}$ からある程度拡散して侵入して熱触媒体 $1\text{j}$ と接触して反応することを避けられ

ず、 $1600^\circ\text{C}$ 以下の温度ではタンゲステンが $\text{Si}$ と反応してシリサイドを形成し、熱触媒体 $1\text{j}$ が僅かながらも変質してしまうからである。もちろんシリサイドが形成されてもその程度によってはそのまま使用できるが、触媒体の交換頻度が頻繁になる場合は、やはり触媒体の温度を $1600^\circ\text{C}$ 以上にしてシリサイドが形成されることを避けることが望ましい。なお、熱触媒体の材料としてタンタルを用いる場合は温度条件の下限はないが、いずれの材料を使用するにせよ、熱触媒体の温度が $1400^\circ\text{C}$ 以下になると $\text{Si}$ が熱触媒体の表面に堆積するモードになるので、 $1400^\circ\text{C}$ 以下である程度使用した場合には、適時、熱触媒体の温度を充分に高めて必要なら水素ガスを流しつつ堆積した $\text{Si}$ を気化させて除去する。この処理によって熱触媒体 $1\text{j}$ は繰り返して使用することが可能になる。

【0139】活性水素の密度を制御する第2の方法は、熱触媒体の表面積を制御するものである。これによれば熱触媒体の温度を下げることなく、ある温度以上に維持したまま活性水素の密度を制御することができる。例えば熱触媒体 $1\text{j}$ として線状のものを使う場合には、その線長と線径を選ぶことで熱触媒体の表面積を制御するこ

とができる。実際には装置使用中に熱触媒体1jの線長や線径を変えることは困難であるので、この場合は、独立に加熱可能な熱触媒体を複数本配設しておいて(不図示)、必要に応じて加熱する熱触媒体の数を決めれば活性水素の密度を段階的に変えることができる。

【0140】活性水素の密度を制御する第3の方法は、熱触媒体1jの加熱を断続的あるいは周期的に行う方法である。具体的には直流電源1iによる直流電圧をパルス状に与えるなど断続的に与える機構にしたり、電力供給を低周波の交流電源(不図示)で与えれば熱触媒体1jの加熱を周期的に行うことができる。これによって単位時間あたりの水素ガスと熱触媒体1jとの反応時間を連続的に制御できるので活性水素の密度を連続的に制御することができる。

【0141】活性水素の密度を制御する第4の方法は、熱触媒体1jとシャワー電極1bとの間の距離を可変とするものである。活性水素には寿命があるので、この距離を長くすればシャワー電極1bから放出される活性水素の密度を減少させることができ、短くすれば増大させることができる。

【0142】活性水素の密度を制御する第5の方法は、水素ガスの噴出穴1mの径とSi系ガスの噴出穴1nの径の大きさを別々に設計して調節したり、水素ガスの噴出穴1mの総数とSi系ガスの噴出穴1nの総数とを別々に設計して調節するものである。水素ガスの噴出穴1mの径の縮小あるいは穴総数の減少は活性水素の密度を減少させ、水素ガスの噴出穴1mの径の拡大あるいは穴総数の増大は活性水素の密度を増大させることができる。

【0143】活性水素の密度を制御する第6の方法は、ガスの導入経路に熱触媒体を配設しない水素ガスの導入経路(不図示)を追加し、熱触媒体を経由する水素ガス流量と熱触媒体を経由しない水素ガス流量とを独立して制御できるようにする。これによって活性水素ガスと非活性水素ガスとを任意のガス流量比で混合することができるので、シャワー電極1bから放出された後の活性水素の密度を連続的に制御することができる。

【0144】次に、製膜された膜の品質に大きな影響を与える因子としてCat-CVD装置でしばしば問題となっていた熱触媒体1jからの熱輻射の問題であるが、この熱触媒体内蔵カソード型PECVD法では熱触媒体1jと基体1kとの間にシャワー電極1bが存在しているので、この熱輻射は大幅に低減できる。通常はシャワー電極1bだけでも熱輻射を遮断する効果は充分にあるが、それでもなお熱輻射の影響が無視できない場合は、シャワー電極1bと熱触媒体1jの間に熱輻射を遮断する部材(不図示)を設置して熱触媒体1jからの熱輻射がシャワー電極1bより下流に直接放出されないようにすればよい。これによって熱輻射の影響がほとんど無い高品質な膜を形成することができる。

【0145】次に、本発明の効果を示す実験結果について述べる。なおPECVD法の高周波電源の周波数は40MHzである。

【0146】図2は、水素希釈率(水素ガス流量とSi系ガス流量の比:H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>)と分光エリプソメトリを用いて評価した結晶化率との関係を示したものである。図中のTcatは熱触媒体の温度を示す。図2から熱触媒体の温度が高いほど、水素希釈率のより低い条件でも高い結晶化率が得られることがわかる。これは熱触媒体の温度に比例して活性水素の密度が増大しているためであると考えられる。なお、図2に示す実験結果の製膜条件では、熱触媒体を加熱しないと非晶質Si膜しか得られず、結晶質Si膜は得られない。これは熱触媒体による活性水素の生成が膜の結晶化に非常に有効に働いていることを示している。本発明の効果は、H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>比において2以上50以下の範囲で得ることができるが、望ましくは同比を5以上35以下とすれば本発明の効果をよりいっそう顕著に引き出すことができる。

【0147】図3は、製膜速度と結晶化率との関係を示したものである。図3から、熱触媒体を加熱しない通常のPECVD法条件では製膜速度が6Å/s(0.6nm/s)程度以上になると非晶質Siしか得られなくなるのに対して、熱触媒体を加熱すると少なくとも10Å/s(1nm/s)程度までは高い結晶化率を維持できることがわかる。これも熱触媒体による活性水素の生成が膜の結晶化に非常に有効に働いていることを示している。

【0148】図4は、製膜速度と素子変換効率との関係を示したものである。変換効率は規格化して示しており、結晶化率70%程度以上の結晶質Si膜が得られたもののみについて示している。図4から通常のPECVD法条件では結晶質Si膜が得られない高速な製膜条件であっても比較的高い変換効率を維持できることがわかる。

【0149】ここで、PECVD法の高周波電源の周波数を、例えば40MHzから60MHzに高めれば、40MHzのPECVD法だけでは結晶化しなかった製膜条件でも、60MHzのPECVD法であれば結晶化させることができるものがある。しかしながら、高周波電源の周波数を高めるにしたがって波長が短くなるため、シャワー電極面上の表面波の定在波化が避けられず、均一な膜厚分布及び膜質分布を得ることは難しくなる。すなわち、装置の大面積化は高周波化するほど困難になるので、単純な高周波化は太陽電池のような大面積デバイスに対しては決して望ましいとはいえない。

【0150】また、仮にPECVD法だけで高周波化して結晶質Siが得られるようになったとしても、さらにH<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>比を下げたり、トータルガス流量を増大したりして、製膜のさらなる高速化を図っていくことになれば、いずれまた活性水素の生成量が不足して結晶質S

$S_i$  が得られなくなるような製膜速度の領域が現れると予測されるが、この場合もまた本発明の技術によって活性水素の密度を増大することができるので、再び結晶質  $S_i$  が得られるようになる。

【0151】以上、本発明によれば  $S_i$  系薄膜を高速で高品質に製膜することが可能になる。特に従来の PECVD 法では結晶化が困難な水素希釈率の低い条件でも、熱触媒体による活性水素の密度の増大によって、高品質な結晶質  $S_i$  膜を得ることができる。また、PECVD 法だけの場合よりも低い周波数の RF 周波数もしくは VHF 周波数を用いても高い周波数の VHF 周波数と同等の品質の結晶質  $S_i$  を形成することができるので、装置の大面積化においてもより有利である。

【0152】また、 $S_i$  系薄膜中の結晶成分の体積分率が 60% 以上 95% 以下であるような結晶質  $S_i$  膜を太陽電池に利用すれば、以上に述べた熱触媒体内蔵カソード型 PECVD 法の高速で高品質な製膜特性によって、低コストかつ高効率な薄膜結晶質  $S_i$  太陽電池を製造することができる。ここで結晶成分の体積分率は 60% 以上 95% 以下の範囲で調節することができる。ただし、結晶成分の体積分率が 65% 未満になると、特に長波長光に対する分光感度特性が低下することで短絡電流密度が低下して効率が低下する傾向が顕著になる。また、結晶成分の体積分率が 90% を超えるようになると、結晶粒界を不活性化するために不可欠な非晶質成分が不足し、開放電圧特性が低下して効率が低下する傾向が顕著になる。このため、結晶成分の体積分率は望ましくは 65% 以上 90% 以下とする。

【0153】なお、本実施形態では、容量結合型の PECVD 装置を例にとって説明したが、それ以外のプラズマ CVD 装置、例えば誘導結合型プラズマ CVD 装置、マイクロ波による表面波プラズマを用いた plasma CVD 装置、ECR プラズマ CVD 装置、ヘリコン波プラズマ CVD 装置などに応用しても同様な効果が得られるることは容易に推察される。

【0154】次に、請求項 16～請求項 60 に係る発明の実施形態について、図 5 乃至図 7 に基づいて説明する。図中、500 はシャワー・ヘッド、501 は分子式に  $S_i$  または C を含むガスを含んだ原料系ガスの導入口、502 は分子式に  $S_i$  と C を含まないガスからなる非  $S_i$  ・ 非 C 系ガスの導入口、503 は原料系ガスの導入経路、504 は非  $S_i$  ・ 非 C 系ガス導入経路、505 は熱触媒体、506 は熱触媒体 505 の加熱用電源、507 はプラズマ空間、508 はプラズマ生成用電極、509 はプラズマ生成用の高周波電源、510 は原料系ガス噴出口、511 は非  $S_i$  ・ 非 C 系ガス噴出口、512 は膜が製膜される被製膜基体、513 は基板加熱用ヒーター、514 はガス排気用真空ポンプである。

【0155】なお、ガス排気用真空ポンプは、膜中への排気系からの不純物混入を抑制するためにターボ分子ポン

ンプ等のドライ系の真空ポンプを用いることが望ましい。このとき、到達真空度は少なくとも  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下とし、 $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下とすればより望ましい。製膜時の圧力は 10～1000 Pa 程度の範囲とする。また、基板加熱用ヒーター 513 による被製膜基体 512 の温度は 100～400 °C の温度条件とし、望ましくは 150～300 °C とする。

【0156】以上の装置構成によれば、分子式に  $S_i$  または C を含むガスを含んだ原料系ガスと分子式に  $S_i$  と C を含まないガスからなる非  $S_i$  ・ 非 C 系ガスとはシャワー・ヘッド 500 からシャワー状にプラズマ生成空間 507 に噴出されるので、上記ガスがプラズマ生成空間全域で均一に混合された状態を容易に実現でき、大面積にわたる均一膜厚かつ均質膜質の膜形成が可能となる。また、上記原料系ガスと非  $S_i$  ・ 非 C 系ガスとは分離導入され、非  $S_i$  ・ 非 C 系ガス導入経路にのみ加熱用電源 506 に接続された金属材料からなる熱触媒体 505 を配設しているので、原料系ガスのプラズマ空間 507 での分解・活性化レベルとは独立に非  $S_i$  ・ 非 C 系ガスの加熱あるいは分解・活性化レベルを自由にコントロールでき、例えば後述するように  $S_i$  膜の高品質化や結晶化率の増大が容易となる。また原料系ガスが熱触媒体 505 で分解・活性化されることがないので高品質膜形成に好ましくないラジカルの生成の問題や分解・活性化された原料ガスがプラズマ空間 507 に至るまでの導入経路中で膜堆積してしまうことによる原料ガス利用効率の低減の問題を避けることができる。また、熱触媒体 505 を使用する副次効果として、ガスヒーティング効果による高次シラン生成反応の抑制も、より高品質な膜形成を可能としている。

【0157】ここで本発明の熱触媒体内蔵カソード型 PECVD 法に用いる装置では、シャワー・ヘッド 500 は熱触媒体 505 から放出される輻射を被製膜基体 512 に直達させない輻射遮断構造を有することを特徴としているが、本実施例では、これを図 5 に示したようにシャワー・ヘッド 500 のガス噴出経路の構造で実現している。これによって熱触媒体 505 から被製膜基体 512 の表面への輻射の直達が遮断され、被製膜基体 512 の表面温度の好ましくない上昇を抑えることができ、より安定した膜質制御が可能となる。

【0158】なお、この輻射遮断構造は、図 6 に示すような熱触媒体 605 とガス噴出口との間に輻射遮断部材 615 を設置することで実現してもよい（これを第 3 の実施例とする）。ここで輻射遮断部材 615 は輻射をプラズマ空間 607 に直達させない範囲で、ガスを通過させるための多数の穴を有していることが活性ガスを有効にプラズマ空間に導くために望ましい。なお、図 6 中、600 はシャワー・ヘッド、601 は分子式に  $S_i$  または C を含むガスを含んだ原料系ガスの導入口、602 は分子式に  $S_i$  と C を含まないガスからなる非  $S_i$  ・ 非 C 系

ガス導入口、603は原料系ガス導入経路、604は非S i・非C系ガス導入経路、605は熱触媒体、606は熱触媒体605の加熱用電源、607はプラズマ空間、608はプラズマ生成用電極、609はプラズマ生成用の高周波電源、610は原料系ガス噴出口、611は非S i・非C系ガス噴出口、612は膜が製膜される被製膜基体、613は基板加熱用ヒーター、614はガス排気用真空ポンプである。ここで図5と図6に示す装置の違いは、輻射遮断構造に関してだけであるので、以後特に断らない限り引き続き図5を基に説明する。

【0159】本発明の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法に用いられる装置では、プラズマを生成させるための電極508は高周波電源509に接続され、この高周波電源509の周波数は13.56MHz以上であることを特徴としている。

【0160】図7に、原料系ガスとしてSiH<sub>4</sub>を非S i・非C系ガスとしてH<sub>2</sub>を用いたときの熱触媒体加熱がある場合とない場合との高周波電源周波数と結晶性膜が得られる最大製膜速度との関係の一例を示す。図中の製膜条件において、例えば「13.56MHz単体」は、13.56MHzの高周波電源でプラズマを生成するが、熱触媒体の加熱は行っていない製膜条件を示し、「13.56MHz+Cat」は、13.56MHzの高周波電源でプラズマを生成し、かつ熱触媒体の加熱を行っている製膜条件を示している。このとき熱触媒体加熱時の熱触媒体温度は1800°Cに固定してあり、また高周波電源周波数以外の製膜パラメータは、H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>比を除いて所定の値に固定してある(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>比は各製膜条件ごとにある程度の最適化を図っている)。このため図7に示した「最大製膜速度」とはこの実験条件下に限定され、絶対的な「最大製膜速度」を意味するものではなく、上述した固定した製膜パラメータを変更すればより高速な製膜はもちろん可能である。

【0161】図7から明らかなように、熱触媒体加熱がある場合は加熱がない場合に比べていずれの周波数でもより速い製膜速度まで結晶性膜が得られ、膜質に与える熱触媒体によるH<sub>2</sub>の加熱・活性化効果が顕著に確認できる。また、このとき高周波電源周波数が大きいほどより速い製膜速度まで結晶性膜が得られることも明らかであり、13.56MHzでもそれなりの効果は認められるが、より高品質な膜形成を行うためにはよりイオンダメージの少ない27MHz以上とする方がより好ましく、さらには少なくとも100MHzまでの範囲ではより高周波である方がより高品質な膜形成をするためにはより好ましいことがわかる。なお、以上の熱触媒体の効果は100MHzまでの高周波プラズマに限るものではなく、100MHz以上の高周波プラズマにおいても同様な効果が得られる。

【0162】図5に示すシャワーHEAD500の隣接する原料系ガス噴出口510と加熱された非S i・非C系

ガス噴出口511の距離は、シャワーHEAD500と被製膜基体512間の距離以下であることが望ましい。これによってガスの混合均一化がより容易となり、大面積にわたる膜厚の均一化及び膜質の均質化をより実現しやすくなる。なお、大面積にわたる膜厚の均一化及び膜質の均質化をさらに促進したい場合には、原料系ガスと加熱された非S i・非C系ガスがシャワーHEAD500を通過中に混合されるようにすればよい。以上によって、膜厚に関しては±15%程度以下で制御することが可能となり、また、膜質については例えば結晶化率を±20%程度以下で制御することが可能となる。

【0163】プラズマ生成用電極508は複数あることが望ましい。それは前述したように膜質を向上させるにはより高周波であるほど望ましいが、一方で大面積化の困難度は増してしまい、このときには電極508の分割複数化が有効であるからである。このとき、複数のプラズマ生成用電極508への高周波電力の供給は、高周波電源からの高周波電力を分配して実現してもよいし、複数のプラズマ生成用電極508のそれぞれに高周波電源509を設置・接続するようにしてもよい。また、このとき、複数のプラズマ生成用電極508に導かれる高周波電力の位相を、少なくとも隣り合う電極間で異なるようすればより均一なプラズマ生成が可能となり大面積にわたる膜厚・膜質の均一製膜には効果的である。

【0164】また、大面積にわたる膜厚・膜質の均一製膜を実現する別の方法としては、プラズマ生成用電極508に周波数の異なる複数の高周波電力を投入することによって、異なる空間的密度分布を持つ複数のプラズマを重ね合わせる方法がある。さらに別の方法としては、高周波電力周波数を時間的に変動・変調させて、プラズマの空間密度分布を時間的に変動させて、その時間平均をとる方法がある。

【0165】なお、プラズマを例えればパルス変調するなどして断続的に生成させるようにすれば連続生成の場合に比べて粉体の生成・成長を抑えることができ膜品質向上に有効な場合がある。

【0166】次に、被製膜基体に直流電源またはプラズマ生成用高周波電源509よりも低周波数である高周波電源を接続して被製膜基体512にバイアス電圧を印加できるようにすれば、被製膜基体512へのイオン衝突の程度を制御することができ、被製膜基体512の製膜前の表面の清浄処理や製膜中の適度なイオン衝撃による膜質制御に有効である。

【0167】熱触媒体505は、少なくともその表面が金属材料からなるが、この金属材料はより好ましくは高融点金属材料であるTa、W、Re、Os、Ir、Nb、Mo、Ru、Ptのうちの少なくとも1種を主成分とするような金属材料からなることが望ましい。また、この熱触媒体505としては、通常、金属材料をワイヤ状にしたもの用いることが多いが、特にワイヤ状に限

るものではなく、板状、メッシュ状のものも用いることができる。なお、熱触媒体材料たる金属材料中に膜形成にあたって好ましくない不純物が含まれている場合は、熱触媒体505を製膜に使用する前に、予め製膜時の加熱温度以上の温度で数分間以上予備加熱すれば、不純物低減に効果的である。

【0168】上記非S<sub>i</sub>・非C系ガスは熱触媒体505で加熱されてプラズマ空間507に導かれるのであるが、一部は熱触媒体505で分解・活性化され、その程度は熱触媒体温度に比例する。例えばH<sub>2</sub>ガスは、圧力にもよるが熱触媒体温度が約1000°Cを超えるあたりから分解反応による原子状Hの生成が顕著になってくる。この原子状Hは上記したようにS<sub>i</sub>膜の結晶化促進に非常に効果的に作用する。なお熱触媒体505の温度が約1000°C以下であって原子状Hの生成がそれほど顕著ではなく結晶化促進効果があまり期待できない温度条件であっても、熱触媒体505を使用するという副次効果としてのガスヒーティング効果により高次シラン生成反応が抑制されるので、高品質な水素化アモルファスシリコン膜の形成にはやはり効果的である。ただし熱触媒体505の温度は最低でも100°C以上、より好ましくは200°C以上とするのが上記効果を得るために望ましい。200°C以上とすることでガスヒーティングの効果をより顕著に得ることができる。なお、最高温度としては、2000°C以下、より好ましくは1900°C以下とする。1900°C以上では触媒体や周辺部材からの不純物の脱ガスや、触媒体の材料自体の蒸発などの問題が生じはじめるからである。

【0169】なお、熱触媒体505の加熱用電源506としては、通常、直流電源を用いるのが簡便であるが、交流電源を用いても支障はない。また直流電源を用いる場合、後述するように非S<sub>i</sub>・非C系ガスの加熱あるいは分解・活性化の程度を制御するために、直流電力を断続的に熱触媒体505に供給するようにもできる。

【0170】ここで、上記したH<sub>2</sub>に代表される非S<sub>i</sub>・非C系ガスの加熱あるいは分解・活性化の程度を上記した熱触媒体505の温度で制御すること以外の方法で実現する方法としては、以下に述べるものがある。

【0171】第1の方法は、熱触媒体505の表面積を制御するものである。これによれば熱触媒体505の温度を下げることなく、ある温度以上に維持したまま非S<sub>i</sub>・非C系ガスの加熱あるいは分解・活性化の程度を制御することができる。例えば熱触媒体505として線状のものを使う場合には、その線長と線径を選ぶことで熱触媒体505の表面積を制御することができる。実際に装置使用中に熱触媒体505の線長や線径を変えることは困難があるので、この場合は、独立に加熱可能な熱触媒体505を複数本配設しておいて(不図示)、必要に応じて加熱する熱触媒体505の数を決めれば非S<sub>i</sub>・非C系ガスの加熱あるいは分解・活性化の程度を段階

的に変えることができる。

【0172】第2の方法は、熱触媒体505の加熱を断続的あるいは周期的に行う方法である。具体的には加熱用電源506の電力をパルス状に与えるなど断続的に与える機構にしたり、低周波の交流電源で与えれば熱触媒体505の加熱を周期的に行うことができる。これによって単位時間あたりの非S<sub>i</sub>・非C系ガスと熱触媒体505との反応時間を連続的に制御できるので非S<sub>i</sub>・非C系ガスの加熱あるいは分解・活性化の程度を連続的に制御することができる。

【0173】第3の方法は、熱触媒体505とシャワー・ヘッド500の非S<sub>i</sub>・非C系ガス噴出口511との間の距離を可変とするものである。分解・活性化された非S<sub>i</sub>・非C系ガスには寿命があるので、この距離を長くすれば非S<sub>i</sub>・非C系ガス噴出口511から放出される非S<sub>i</sub>・非C系ガスの分解・活性化の程度を減少させることができ、短くすれば増大させることができる。

【0174】第4の方法は、非S<sub>i</sub>・非C系ガス噴出口511の口径と原料系ガス噴出口510の口径を別々に設計して調節したり、非S<sub>i</sub>・非C系ガス噴出口511の総数と原料系ガス噴出口510の総数とを別々に設計して調節するものである。非S<sub>i</sub>・非C系ガス噴出口511の口径の縮小あるいは口総数の減少は加熱あるいは分解・活性化された非S<sub>i</sub>・非C系ガスのプラズマ空間507への噴出量を減少させ、非S<sub>i</sub>・非C系ガス噴出口511の口径の拡大あるいは口総数の増大は加熱あるいは分解・活性化された非S<sub>i</sub>・非C系ガスのプラズマ空間507への噴出量を増大させることができる。

【0175】第5の方法は、ガスの導入経路に熱触媒体505を配設しない非S<sub>i</sub>・非C系ガスの導入経路(不図示)を追加し、熱触媒体505を経由する非S<sub>i</sub>・非C系ガス流量と熱触媒体505を経由しない非S<sub>i</sub>・非C系ガス流量とを独立して制御できるようにするものである。これによって加熱あるいは分解・活性化された非S<sub>i</sub>・非C系ガスと加熱されない非S<sub>i</sub>・非C系ガスとを任意のガス流量比で混合することができるようになるので、シャワー・ヘッド500からプラズマ空間507に放出される加熱あるいは分解・活性化された非S<sub>i</sub>・非C系ガスの密度を連続的に変化させることができる。ここで、加熱されない非S<sub>i</sub>・非C系ガス導入経路は原料系ガス導入経路503に合流させてもよい。

【0176】次に、非S<sub>i</sub>・非C系ガス導入経路504における、ガス配管内壁、シャワー・ヘッド500の内壁、輻射遮断部材615の少なくともいずれかの表面の少なくとも一部は、Ni、Pd、Ptのうちの少なくともいずれかを含む材料からなっていることが望ましい。これらの金属元素は例えばH<sub>2</sub>などのガス分子の解離を促進する触媒作用があるので、分解・活性化された非S<sub>i</sub>・非C系ガスが前記部材表面で再結合して失活してしまった確率を下げることができる。

【0177】原料系ガス導入経路503にも熱触媒体(不図示)が配設されていることが、上記ガスヒーティング効果を促進する上で望ましい。ただし、この熱触媒体による原料系ガスの分解が生じないように、この熱触媒体の温度は原料系ガスが分解する温度以下に制御されるようにする。例えば原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>を使う場合は上記温度は500°C以下、望ましくは400°C以下にする。

【0178】なお、上記ガスヒーティング効果を促進する別 の方法としては、製膜室内壁面を加熱する方法がある。具体的には、製膜室内にヒーター(不図示)を設置すればこの製膜室内壁面の加熱を実現することができる。ここで、原料系ガスに分子式にSiを含むガスが含まれている場合は、上記ヒーターの温度は500°C以下、望ましくは400°C以下とする。

【0179】ドーピングガスを供給する場合は、このドーピングガスを原料系ガス導入経路503または非Si・非C系ガス導入経路504に導入することができる。このとき、p型ドーピングガスにはB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等を用い、n型ドーピングガスにはPH<sub>3</sub>等を用いることができる。

【0180】触媒体加熱用電源506の回路にはパスコンデンサ(不図示)を設置することが望ましい。これによって高周波電源509からの高周波成分の進入を阻止することができ、安定した製膜をより確実に実現することができる。

【0181】被製膜基体512としては、例えば太陽電池などのデバイスの場合は平板状のものを用いることができるし、例えば感光ドラムなどのデバイスの場合は円筒状などの非平板状のものを用いることができる。

【0182】次に、請求項61～請求項72に係るCVD装置の実施形態を説明する。この熱触媒体内蔵カソード型PECVD法を実現するCVD装置の構成は、熱触媒体内蔵カソード型PECVD法を実現できる製膜室を少なくとも1室有した複数の真空室からなるCVD装置とする。

【0183】この複数の真空室には、少なくともp型膜形成用製膜室、i型膜形成用製膜室、n型膜形成用製膜室が含まれ、少なくともこのi型膜形成用製膜室は熱触媒体内蔵カソード型PECVD法を実現できる製膜室であることが望ましい。

【0184】また、複数の真空室の少なくともひとつはCat-CVD法を実現できる製膜室であることが望ましい。これによって例えばCat-CVD法による水素化アモルファスシリコン膜の高速・高品質製膜が可能となり、例えばタンデム型太陽電池のトップセルの光活性層にこの水素化アモルファスシリコン膜を使用することが可能となるなど、多層膜形成時の組み合わせ自由度を上げることができる。Cat-CVD法による水素化アモルファスシリコン膜は、PECVD法によるそれよりも低水素濃度とすることができますが知られており、

より光吸収特性に優れたより小さい光学的バンドギャップ特性を実現することができる。また、水素化アモルファスシリコンの長年の課題である光劣化特性も低く抑えられることがあるという利点もある。

【0185】また、複数の真空室の少なくともひとつはPECVD法を実現できる製膜室であることが望ましい。これによって例えば酸化物透明導電膜など原子状Hの還元作用に弱い膜表面への膜堆積をこの還元作用ができるだけ抑制した条件で実現することができるなど、多層膜形成時の組み合わせ自由度を上げることができる。

【0186】また、複数の真空室には少なくとも前室が含まれることが製膜室を大気開放させない目的で望ましく、さらには、複数の真空室には少なくとも前室と後室が含まれれば生産性向上の上でより望ましい。また、複数の真空室には少なくとも加熱室が含まれることがやはり生産性向上の上で望ましい。

【0187】複数の真空室の配置方法であるが、複数の真空室を線状に連続に接続配列することもできるし、複数の真空室を少なくともひとつ存在するコア室に接続するようにして星型に配置することもできる。

【0188】製膜室の製膜方式であるが、横型の場合は、実施例でも示したように被製膜基体512に対して重力的に上側から製膜種を堆積させるデポダウン方式とすることもできるし、反対に被製膜基体512に対して重力的に下側から製膜種を堆積させるデポアップ方式とすることもできる。前者においては被製膜基体512と基板加熱用ヒーター513の密着性がよいので被製膜基体512の全面にわたって均一な温度分布を得やすい利点がある一方、粉体等の異物の落下付着を受けやすい課題がある。一方、後者では逆に粉体等の異物の付着の程度を低減できるが、被製膜基体512の撓みなどによる被製膜基体512の全面での均一な温度分布を得にくいという課題がある。前者あるいは後者の選択はこのような利点・不利点を勘案して選択すればよい。

【0189】これら2つの要素を比較的良好に同時成立させる方法として、製膜室を縦型とする方法がある。縦型とすることで、横型デポダウン方式よりは粉体当の異物の付着は受けにくく、また横型デポアップ方式よりは被製膜基体全面での均一な温度分布を得やすくすることができる。

【0190】次に、請求項73に係る発明の実施形態を説明する。請求項16に係る熱触媒体内蔵カソード型PECVD法によれば、高速で高品質な、しかも大面積にわたって膜厚・膜質ともに均一性の高い膜形成が可能となるのであるが、具体的には以下に述べるSi系膜あるいはC系膜についてその効果が顕著に発揮される。

【0191】第1の例は、原料系ガスには分子式にSiを含んだガスは含まれるが、分子式にCを含んだガスは含まれず、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi系膜である。具体的には、例え

ば原料系ガスにはSiH<sub>4</sub>を、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>を用いると、上述した理由で高品質な水素化アモルファスシリコン膜や高品質な結晶質シリコン膜を、高速で、しかも大面積にわたって膜厚・膜質の均一性が高い状態で形成することができる。

【0192】第2の例は、原料系ガスには分子式にSiを含むガスと分子式にCを含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-C系膜である。具体的には、例えば原料系ガスにはSiH<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>を、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>を用いると、上述した理由で高品質な水素化アモルファスシリコンカーバイト膜や高品質な結晶質シリコンカーバイト膜を、高速で、しかも大面積にわたって膜厚・膜質の均一性が高い状態で形成することができる。

【0193】第3の例は、原料系ガスには分子式にSiを含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>が含まれ、分子式にNを含むガスは原料系ガスあるいは非Si・非C系ガスの少なくともいずれかに含まれることによって形成されたSi-N系膜である。具体的には、例えば原料系ガスにはSiH<sub>4</sub>を、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>を、Nを含むガスとしてNH<sub>3</sub>を用いると、上述した理由で高品質な水素化アモルファスシリコン窒化膜や高品質な結晶質シリコン窒化膜を、高速で、しかも大面積にわたって膜厚・膜質の均一性が高い状態で形成することができる。

【0194】次に、第4の例は、原料系ガスには分子式にSiを含むガスが含まれ、非Si・非C系ガスにはO<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-O系膜である。具体的には、例えば原料系ガスにはSiH<sub>4</sub>と必要ならH<sub>2</sub>を、非Si・非C系ガスにはO<sub>2</sub>と必要ならHeやArを用いると、上述した理由で高品質なアモルファスシリコン酸化膜や高品質な結晶質シリコン酸化膜を、高速で、しかも大面積にわたって膜厚・膜質の均一性が高い状態で形成することができる。

【0195】次に、第5の例は、原料系ガスには分子式にSiを含むガスとGeを含むガスが含まれ、非Si・非CガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたSi-Ge系膜である。具体的には、例えば原料系ガスにはSiH<sub>4</sub>とGeH<sub>4</sub>を、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>を用いると、上述した理由で高品質な水素化アモルファスシリコンゲルマニウム膜や高品質な結晶質シリコンゲルマニウム膜を、高速で、しかも大面積にわたって膜厚・膜質の均一性が高い状態で形成することができる。

【0196】次に、第6の例は、原料ガスには分子式にCを含むガスが含まれ、非Si・非CガスにはH<sub>2</sub>が含まれることによって形成されたC系膜である。具体的には、例えば原料系ガスにはCH<sub>4</sub>と必要であれば微量のO<sub>2</sub>を、非Si・非C系ガスにはH<sub>2</sub>を用いると、上述した理由で高品質なアモルファスカーボン膜や高品質な結晶質カーボン膜を、高速で、しかも大面積にわたって膜

厚・膜質の均一性が高い状態で形成することができる。具体的には、ダイヤモンド膜やダイヤモンドライクカーボン膜などの製膜を行うことができる。

【0197】次に、請求項80に係る発明の実施形態を説明する。請求項16に係る熱触媒体内蔵カソード型PECVD法で形成した膜をデバイスに使用すれば、以下に挙げるようなデバイスを高性能かつ低コストで製造することができる。

【0198】第1のデバイス例は、光電変換装置であり、本発明の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法による膜を光活性層に用いれば高性能な特性を、高速製膜、すなわち低コストで実現することができる。特に光電変換装置の代表格である太陽電池においては、本発明の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法の高速・高品質・大面積製膜特性が充分に発揮されて高効率かつ低コストな薄膜太陽電池を製造することができる。太陽電池以外でも、例えばフォトダイオードやイメージセンサやX線パネルなどの光電変換機能を有する装置でも同様な効果をもちろん得ることができる。

【0199】第2のデバイス例は、光受容体装置であり、本発明の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法による膜を光受容層に用いれば高性能な特性を、高速製膜、すなわち低コストで実現することができる。特に感光ドラムにおけるシリコン系膜に用いると効果的である。

【0200】第3のデバイス例は、表示用装置であり、本発明の熱触媒体内蔵カソード型PECVD法による膜を駆動膜に用いれば高性能な特性を、高速製膜、すなわち低コストで実現することができる。特にTFTにおけるアモルファスシリコン膜や多結晶シリコン膜に用いること効果的である。TFT以外でも、例えばイメージセンサ、X線パネルなどの表示機能を持つ装置でも同様な効果をもちろん得ることができる。

### 【0201】

【発明の効果】以上のように、請求項1に係る熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置では、水素ガスの導入経路とSi系ガスの導入経路とはシャワー電極を通過するまで分離されており、かつ水素ガスの導入経路にはシャワー電極よりも上流側に直流電源に接続された熱触媒体が配設されており、このシャワー電極と被製膜基板との間の距離が3cm以下で、シャワー電極の隣接する2つのガス噴出穴の距離をシャワー電極と被製膜基板との距離以下にしたことから、高速で高品質なSi系薄膜を製膜することが可能になる。

【0202】特に、従来のPECVD法では結晶化が困難な水素希釈率の低い条件でも、熱触媒体による活性水素の密度の増大によって、高品質な結晶質Si膜を得ることができる。

【0203】また、PECVD法だけの場合よりも低いRF周波数もしくはVHF周波数を用いても高いVHF周波数と同等の品質の結晶質Siを形成することができ

るので、装置の大面積化においてもより有利である。

【0204】また、請求項11の光電変換装置によれば、上述のような熱触媒体内蔵カソード型PECVD装置を用いてSi系薄膜を形成することから、高速で高品質かつ大面積製膜が可能となるため、製造コストを大幅に低減することができる。

【0205】さらに、請求項14の光電変換装置の製造方法によれば、Si系薄膜を製膜するときの熱触媒体の温度を200°C以上2000°C以下とすることから、PECVD法単体では結晶化が不可能な高速製膜条件でも容易に結晶化させることができる。

【0206】また、請求項16に係る熱触媒体内蔵カソード型PECVD法によれば、分子式にSiまたはCを含むガスを含んだ原料系ガスと分子式にSiとCを含まないガスからなる非Si・非C系ガスの水素ガスとが分離導入され、これらのガスを分離したままの状態でシャワー状に噴出できるシャワーヘッドを有し、少なくとも非Si・非C系ガス導入経路には加熱用電源に接続された金属材料からなる熱触媒体が配設され、該熱触媒体で加熱された非Si・非C系ガスと前記原料系ガスとをプラズマが生成されている空間で混合させ、前記シャワーヘッドは前記熱触媒体から放出される輻射を前記被製膜基体に直達させない輻射遮断構造を有しており、また前記プラズマを生成させるための電極に接続された高周波電源の周波数は13.56MHz以上としたので、高品質膜を高速でしかも大面積にわたって均一膜厚でかつ均質膜質で被製膜基体に製膜することができる。\*

\* 【0207】また、請求項73に係る熱触媒体内蔵カソード型PECVD法で形成した膜を用いれば、低コストで高効率な薄膜Si系太陽電池に代表される光電変換装置等の半導体デバイスを作製することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】請求項1に係る発明の装置を示す図である。

【図2】請求項1に係る発明の装置を用いて形成した膜の水素希釈率と結晶性の関係を示す図である。

【図3】請求項1に係る発明の装置を用いて形成するシリコン膜の成膜速度と結晶性の関係を示す図である。

【図4】請求項1に係る発明の装置を用いて形成するシリコン膜の成膜速度と素子変換効率の関係を示す図である。

【図5】請求項16に係る発明の方法を実現する装置を示す図である。

【図6】請求項16に係る発明の方法を実現する他の装置を示す図である。

【図7】請求項16に係る発明の効果を示す実験結果の一例である。

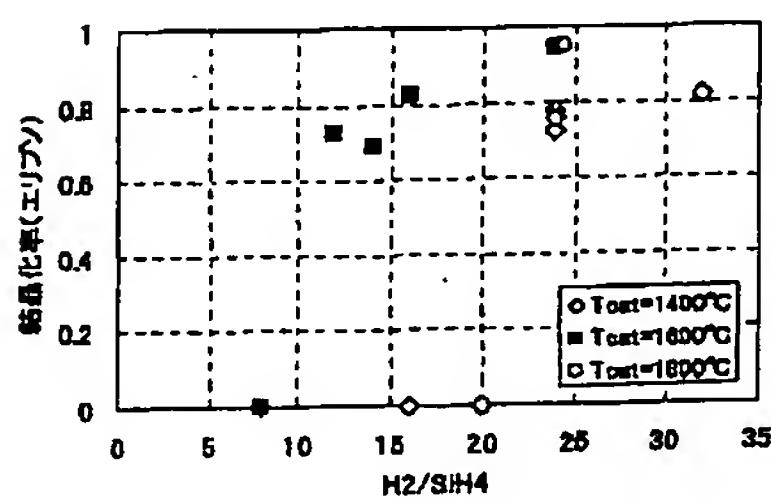
【図8】従来の方法を示す図である。

【図9】従来の他の方法を示す図である。

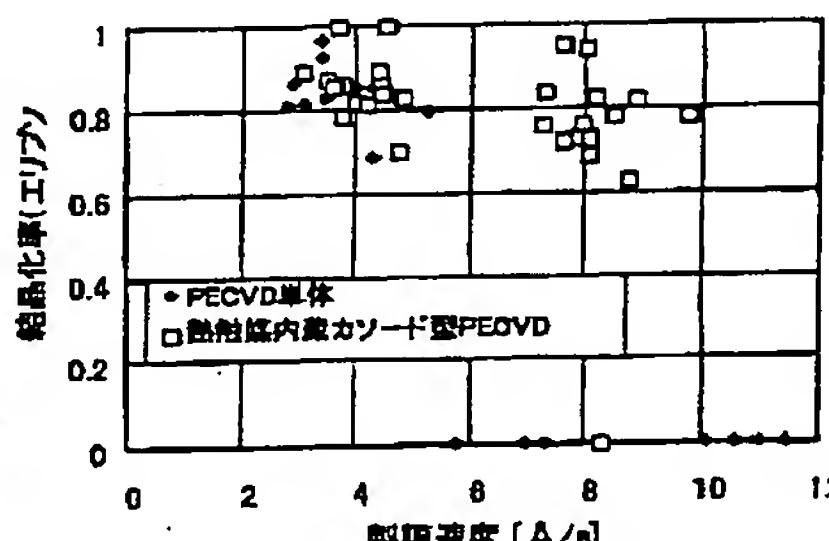
#### 【符号の説明】

1a：高周波電源、1b：シャワー電極、1d：真空ポンプ、1g：水素ガスの導入経路、1h：Si系ガスの導入経路、1i：直流電源、1j：熱触媒体、1k：基板、1L：加熱ヒータ、1m：水素ガスの噴出穴、1n：Si系ガスの噴出穴

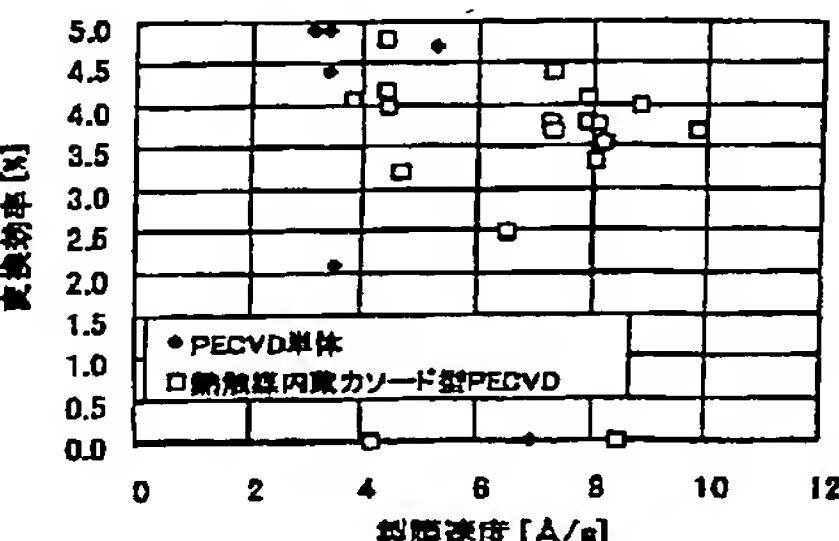
【図2】



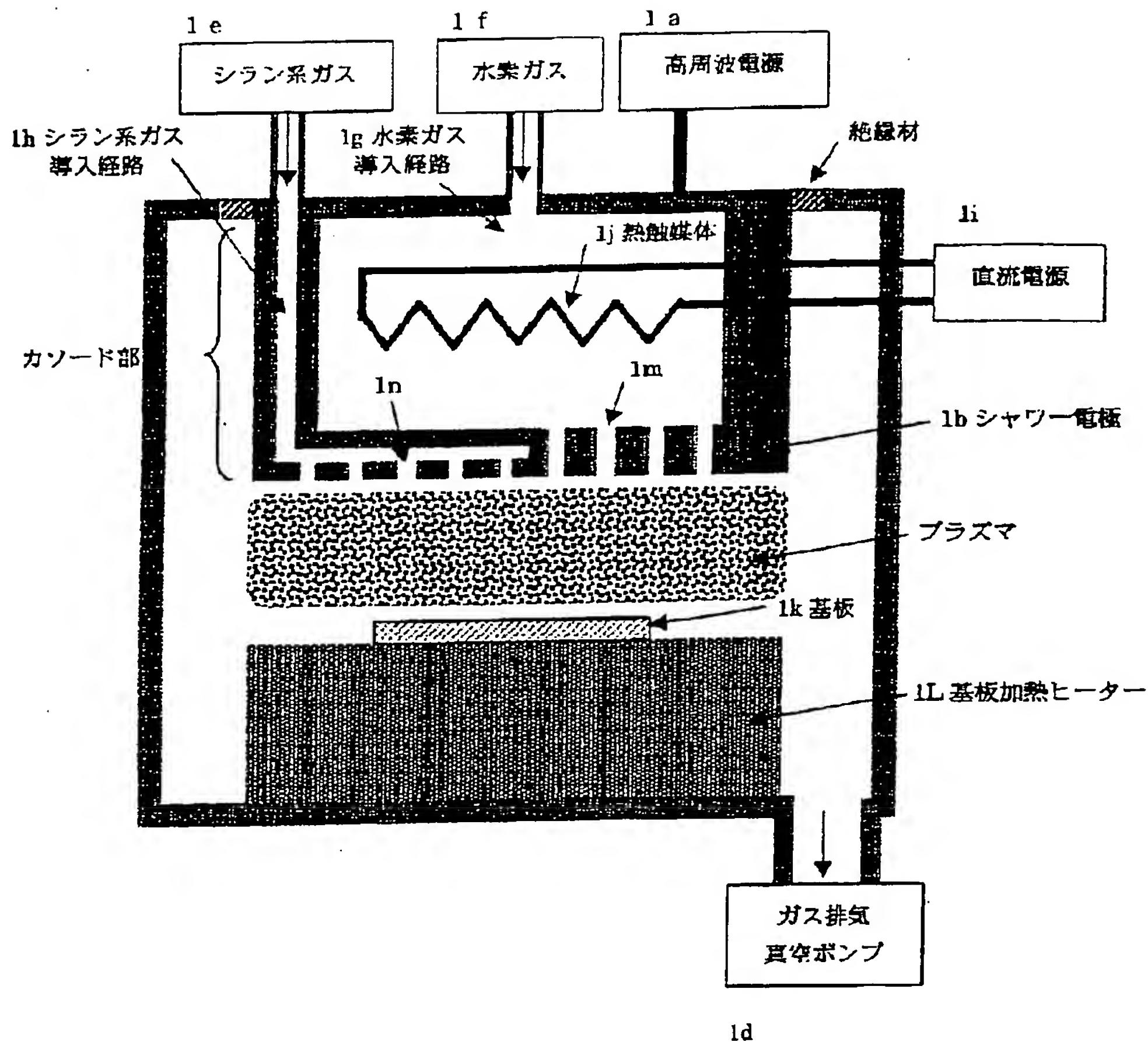
【図3】



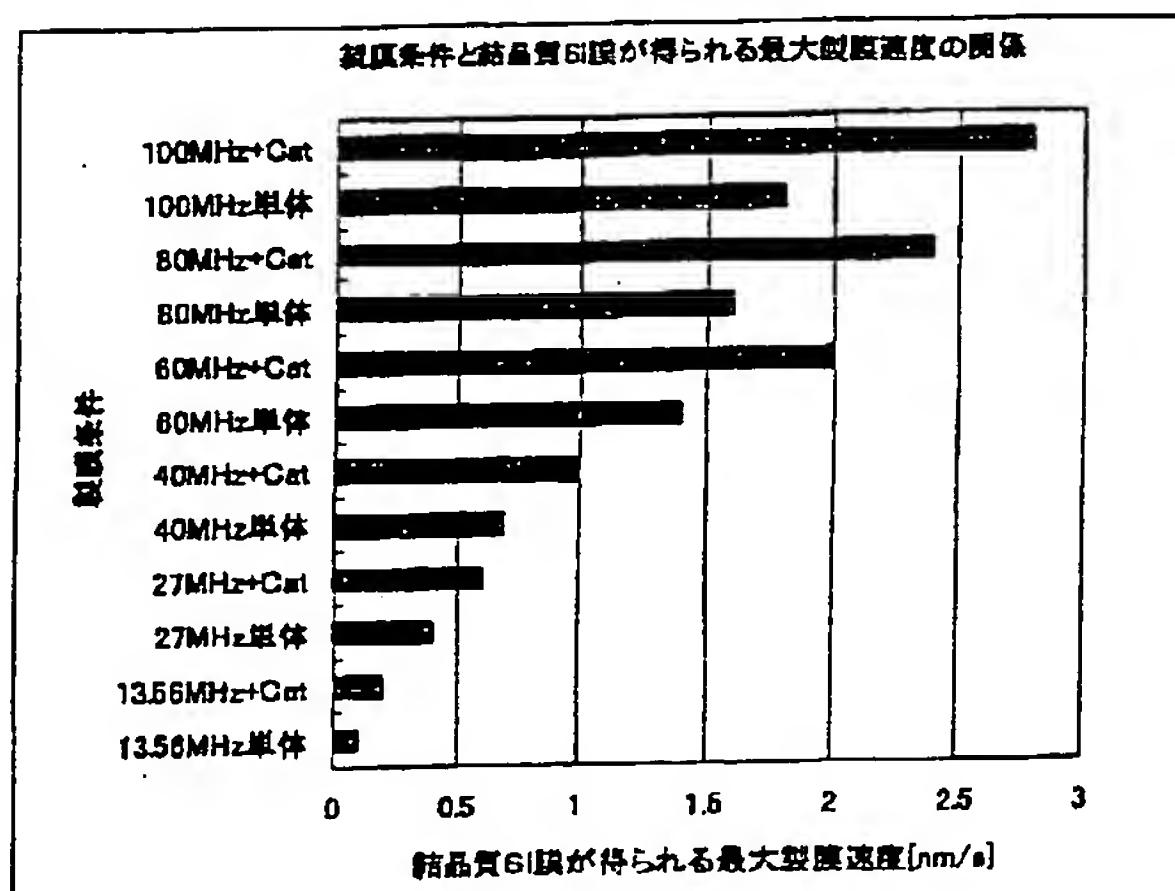
【図4】



【図1】

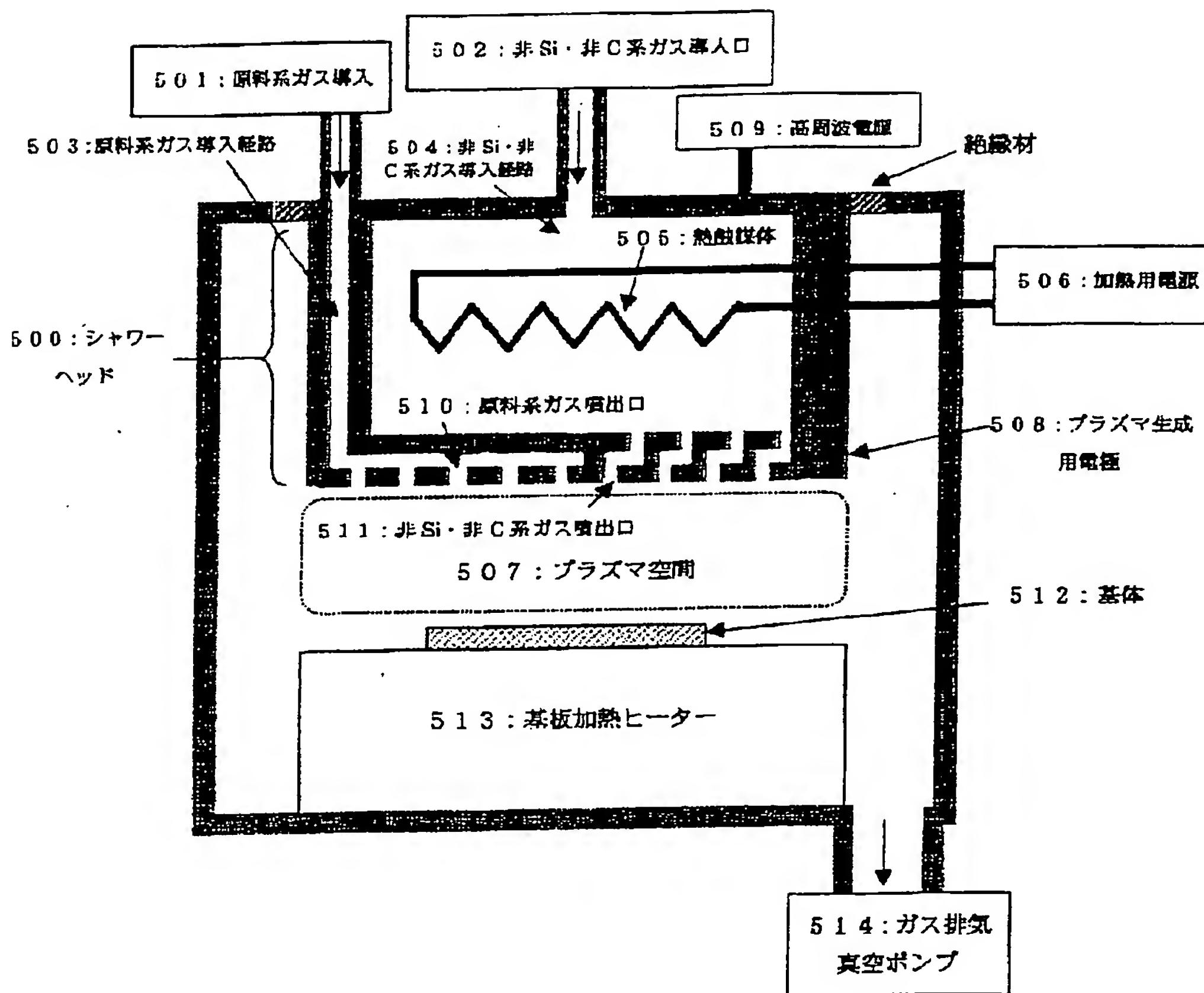


【図7】



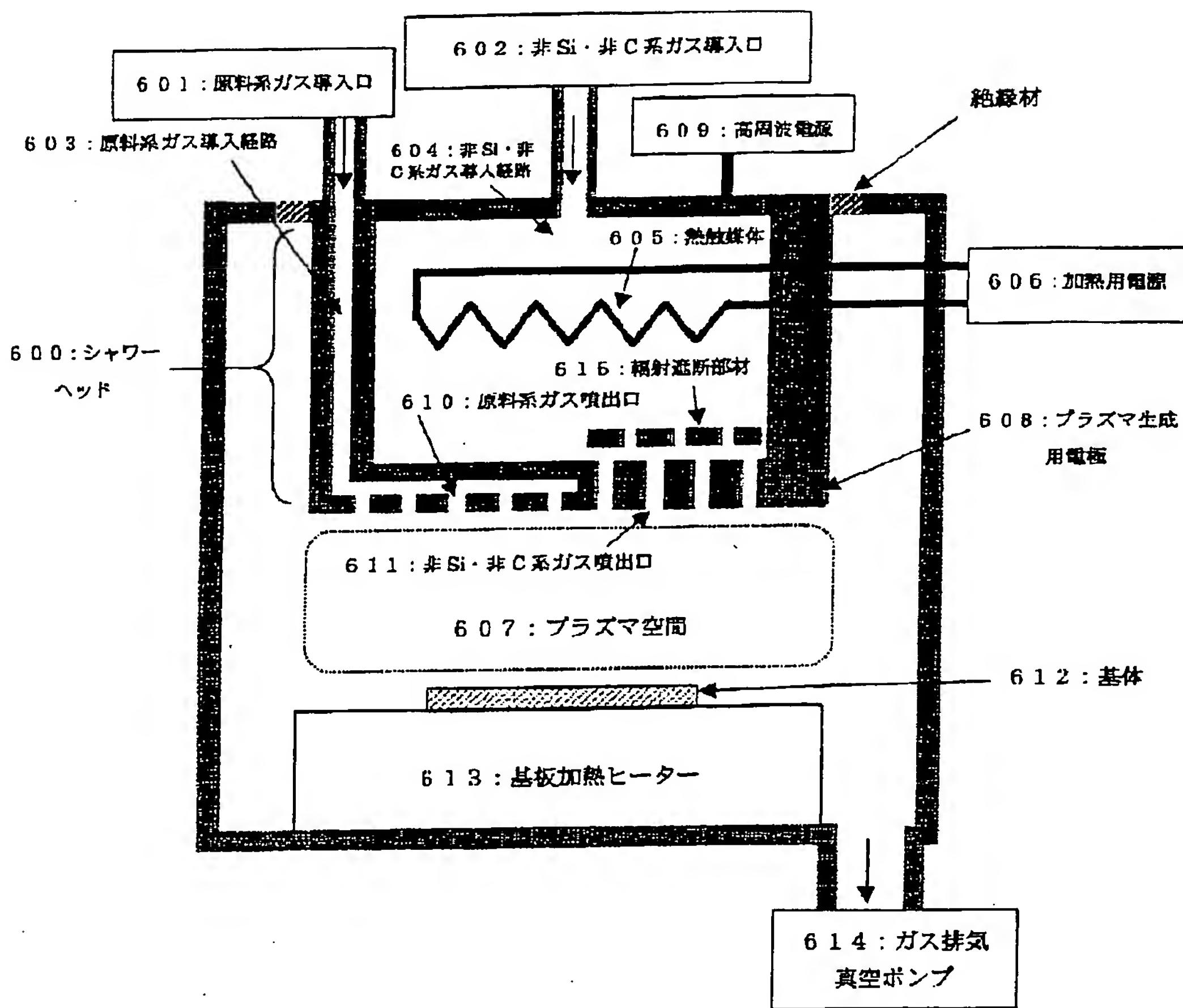
BEST AVAILABLE COPY

【図5】



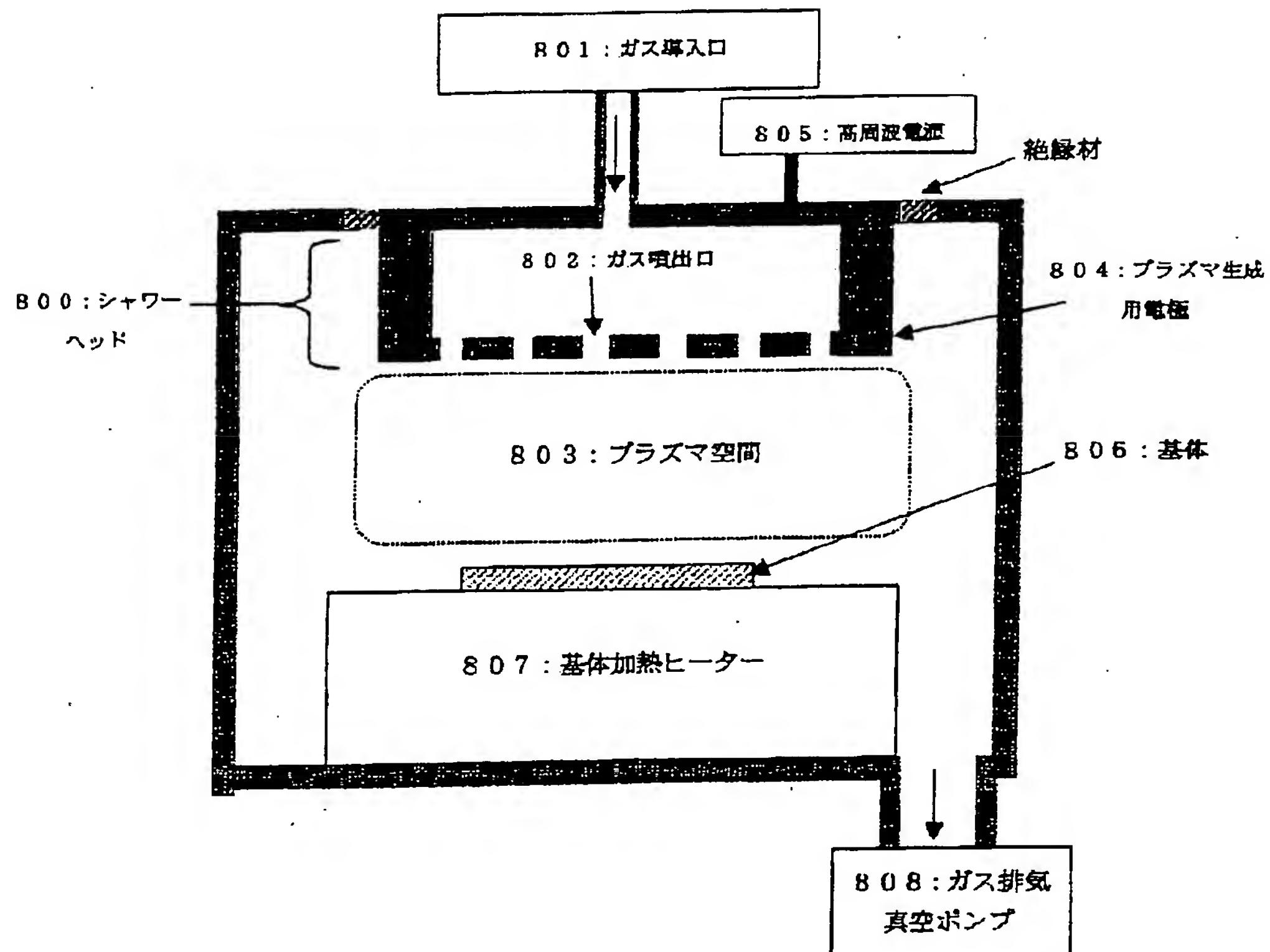
BEST AVAILABLE COPY

【図6】



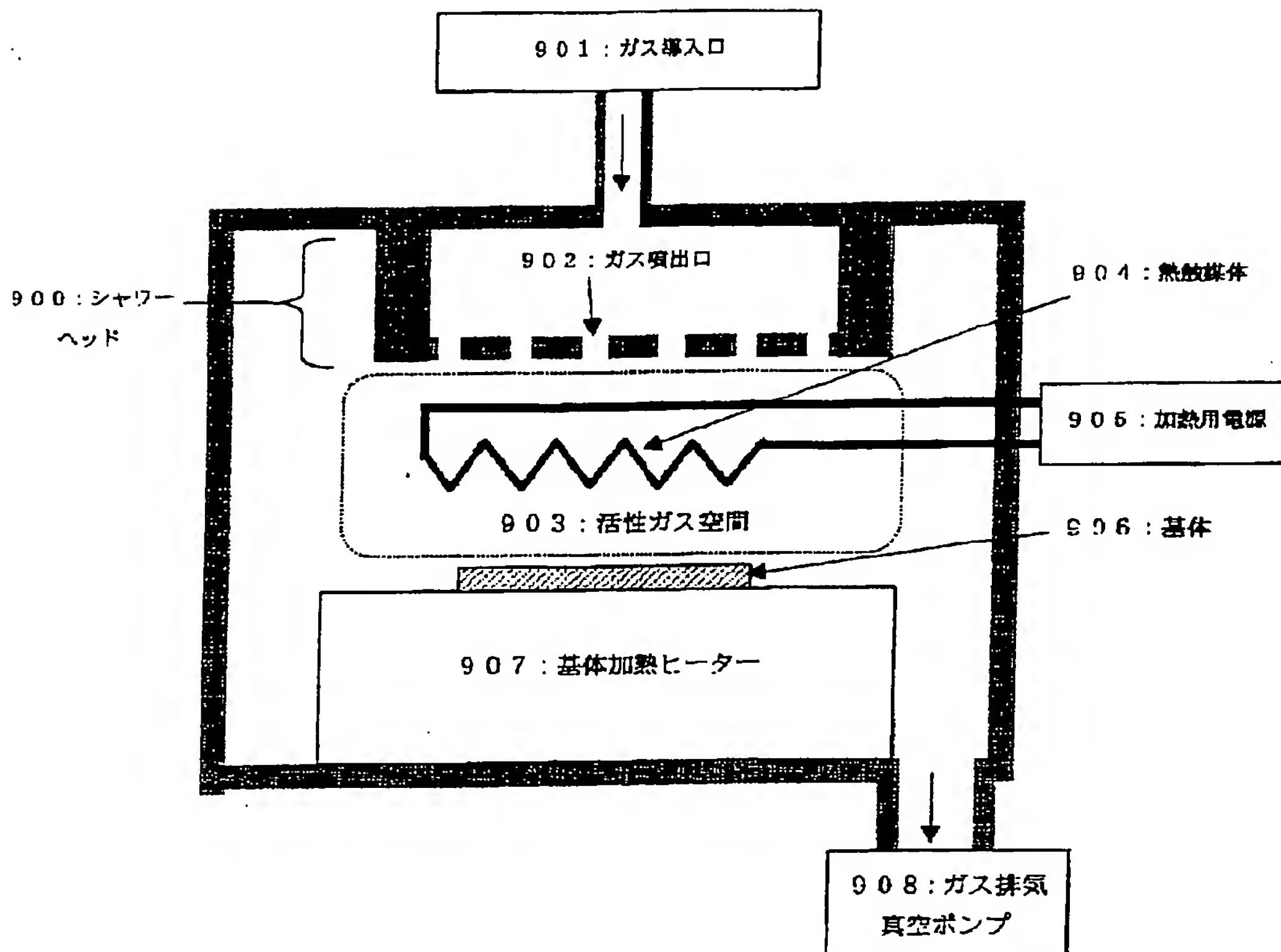
BEST AVAILABLE COPY

【図8】



BEST AVAILABLE COPY

【図9】




---

フロントページの続き

(72)発明者 古茂田 学 \* F ターム(参考) 4K030 AA06 AA14 AA17 BA29 BA44  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6 FA01 FA03 JA03 JA10 JA18  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内 KA14 KA17 LA16

(72)発明者 樋口 永 5F045 AA08 AB01 AB02 AB04 AB06  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6 AB07 AB32 AB33 AC01 AC11  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内 \* AC12 AC16 AC17 BB01 BB09  
CA13 DP02 EB02 EF05 EH14  
EK05

5F051 AA05 BA12 BA14 CA16 CA40

(54) 【発明の名称】 热触媒体内蔵カソード型 P E C V D 装置、それを用いて作製した光電変換装置並びにその製造方法、および热触媒体内蔵カソード型 P E C V D 法、それを用いる C V D 装置、その方法により形成した膜並びにその膜を用いて形成したデバイス